Erich Zeeck

CHEMISORPTIONSUNTERSUCHUNGEN MIT MIKROWELLENMESSMETHODEN

München 1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0034

Chemisorptionsuntersuchungen mit Mikrowellenmeßmethoden

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Erich Zeeck

aus

Rostock

April 1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. - M. Schwab

2. Berichterstatter: Prof. Dr. L. Rollwagen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1962

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom April 1959 bis November 1961 im physikalisch-chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G.M. SCHWAB, bin ich für seine Anteilnahme an der Arbeit und für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes in seinem Institut zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. J. VOITLÄNDER möchte ich für die Überlassung des Themas, seine vielseitigen Anregungen und die großzügige Förderung und Hilfe, die mir jederzeit zuteil wurden, sehr herzlich danken.

Herrn Professor Dr. E. MOLLWO, Erlangen, und Herrn Dr. J. RUDOLPH, Augsburg, bin ich für anregende Diskussionen dankbar.

GLIEDERUNG.

I. Einleitung und Problemstellung

II. Prinzipielles über die Meßmethode

III. Aufbau der Apparatur

IV. Durchführung der Messungen und Berechnungen

V. Meßergebnisse

I. Einleitung und Problemstellung.

Die für Forschung und Technik gleichermaßen hochinteressante Stoffgruppe der Halbleiter verdankt ihren Namen Besonderheiten im Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit - Besonderheiten, die heute allerdings nur ein Steinchen in dem bunten Mosaik ihrer Eigenschaften darstellen, die den Physiker und Chemiker interessieren und von ihm zur physikalischen Charakterisierung der Halbleiter herangezogen werden müssen. Immerhin stellen Untersuchungen des elektrischen Leitungsverhaltens bei der Aufklärung einiger Verhaltensweisen dieser Stoffe nach wie vor eines der wichtigsten Hilfsmittel dar.

Von ganz besonderem Interesse sind sie im Zusammenhang mit den Problemen, die sich dem Physikochemiker bei der Untersuchung der ausgeprägten katalytischen Eigenschaften vieler Halbleiter stellen. Auf dem Wege zum Verständnis dieser Eigenschaften war die von G.-M. SCHWAB (1;2) zuerst an metallischen Legierungen gewonnene Erkenntnis von entscheidender Bedeutung, daß eine Beziehung zwischen der katalytischen Aktivität und der Konzentration an quasifreien Elektronen der Legierungen besteht. Ein analoger Zusammenhang konnte auch für oxydische Halbleiter nachgewiesen werden (3). Zusammen mit der schon anfangs der dreißiger Jahre in der Literatur (4) erwähnten Beobachtung, daß der spezifische Widerstand von Halbleitern von der umgebenden Gasatmosphäre beeinflußt wird,[x] erhebt diese Entdeckung Leitfähigkeitsuntersuchungen zu einem wichtigen Hilfsmittel, um vor allem in den Mechanismus der heterogenen Katalyse tiefer eindringen zu können. Es erscheint deshalb als lohnende Aufgabe, die auf diesem Gebiet vorhandenen und in mancher Beziehung unbefriedigenden Meßmethoden zu erwei-

---

[x] Man spricht bei derart starker Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbenten von Chemosorption oder Chemisorption.

tern und womöglich zu verbessern.

Zur Messung von Leitfähigkeitsbeeinflussungen der genannten Art wurden die Halbleiter nun allgemein in mehr oder weniger kompakter Form untersucht, z.B, in Form von Sinterkörpern oder Preßlingen, um Elektroden anbringen und einen Stromdurchgang messen zu können. Diese Methode hat gewisse Mängel:

1.) Bei katalytischen Prozessen arbeitet man oft mit Katalysatoren, die in Form von Pulvern eine relativ zum Volumen sehr große, hoch aktive Oberfläche besitzen. Dieser Oberflächenreichtum wird bei der Herstellung von Sinterkörpern und Preßlingen weitgehend vernichtet. Ein großer Teil der verbleibenden Oberfläche verteilt sich auf die Poren des Untersuchungskörpers, wodurch ganz spezielle Bedingungen geschaffen werden, die sich von denen an freien Oberflächen unterscheiden (5).

2.) Die Kontaktierung kann die Meßwerte unter Umständen verfälschen. Stets muß mit der Möglichkeit größerer Übergangswiderstände gerechnet und auf sperrfreie Kontakte geachtet werden, besonders bei schlecht leitenden Proben.

3.) Feldeffekte können ebenfalls wirksam werden und Verfälschungen bedingen, wieder insbesondere bei sehr schlecht leitenden Substanzen.

4.) Letzten Endes sind bei diesen Meßmethoden nur von Einkristallmessungen gut übersehbare Resultate zu erwarten (34). Bei polykristallinen Proben werden die Verhältnisse durch Übergangswiderstände zwischen den Kristalliten sehr kompliziert.

Nun sind in neuerer Zeit Methoden bekannt geworden, Dielektrizitätskonstanten ε und Verlustwinkel $tg\delta$ von schlecht leitendem Material mit Hilfe von Mikrowellen zu untersuchen. Über Anwendungen auf Untersuchungen der Chemisorption war aus der Literatur nichts bekannt. Es erschien lohnend, die Durchführung dieser Anwendung zu versuchen, denn

die Vorteile einer derartigen Methode wären groß:

1.) Es brauchen keine Sinterkörper hergestellt werden. Es können direkt Pulver und auch Einkristalle untersucht werden.

2.) Kontaktierungsprobleme treten nicht auf.

3.) Feldeffekte spielen keine Rolle, die auftretenden Feldstärken sind sehr gering.

4.) Bei polykristallinen Proben tritt bei den hier verwendeten Meßfrequenzen (10^{10} Hz) kapazitive Überbrückung der Übergangswiderstände zwischen den Partikeln ein. Auf diesen Punkt soll im letzten Kapitel dieser Arbeit ausführlich eingegangen werden. -

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Entwicklung einer geeigneten Mikrowellenmeßmethode.

II. Prinzipielles über die Meßmethode.

Über die Grundlagen der Mikrowellentechnik gibt es ausführliche Fachliteratur (6). Deshalb soll hier nur kurz das zusammengestellt werden, was zum qualitativen Verständnis der Methode und der später in Text und Gleichungen benutzten Ausdrücke notwendig ist.

Die Entwicklung der Mikrowellenmeßtechnik erfolgte vor allem während des letzten Weltkrieges (Radar). Elektromagnetische Schwingungen - in unserem Falle von etwa 9000 MHz, Wellenlänge λ_0 etwa 3,5 cm - werden von einer Senderöhre, einem sogenannten Klystron, erzeugt und über eine kleine Antenne ausgestrahlt. Die Klystronantenne ragt bei

der verwendeten Meßapparatur in ein Hohlrohr von rechteckigem Querschnitt, das die ausgestrahlte Leistung gerichtet fortleitet. (Andere Apparaturen benutzen andere Leitungssysteme, z.B. Hohlrohre mit rundem Querschnitt). An der meistens versilberten und polierten Wand des Hohlrohres werden die Wellen hin und her reflektiert und interferieren miteinander, vgl. Fig. 1.

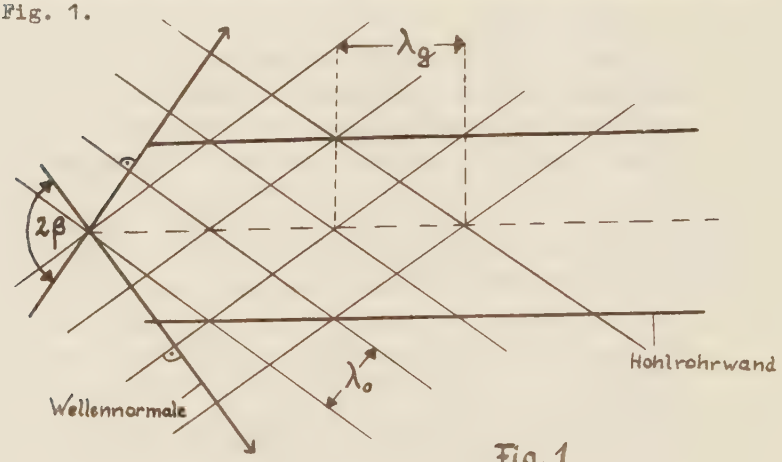


Fig. 1

Durch die Maxima und Minima der bei günstigem Winkel β entstehenden Interferenzerscheinung ist eine von den Dimensionen des Hohlrohres und von λ_o abhängige " Hohlrohrwellenlänge " gegeben (λ_g , vgl. Fig. 1). Bezüglich der Rohrdimensionen gilt die Bedingung, daß $\frac{\lambda_o}{2}$ kleiner sein muß als der größte Durchmesser des Hohlleiters. Die Verhältnisse liegen hier also umgekehrt wie beim Lechersystem, bei dem der Abstand der beiden Leiter klein ist gegenüber der Wellenlänge. Die durch diese Verhältnisse gegebene obere Grenze für λ_o wird in den späteren Gleichungen mit λ_c bezeichnet (i.d.engl.Lit. " cut-off "-Wellenlänge). Leistungstransport durch das Hohl-

rohr erfolgt nur für $\lambda_0 < \lambda_c$.

Das Leitungssystem führt die Mikrowellen zu dem eigentlichen Meßraum, einem Hohlrohrresonator (oder einfacher " Resonanzraum "), der verschiedene Formen und Abmessungen haben kann und in unserem Falle ein zylindrischer, innen vergoldeter und polierter Raum von 4,985 cm Durchmesser (2a) und veränderlicher Höhe ist. Er stellt im Grunde wiederum ein Hohlrohr dar, in diesem Falle von kreisrundem Querschnitt. In ihm bildet sich durch Interferenz der Mikrowellen wieder eine Hohlrohrwelle mit einer Wellenlänge λ_g aus. Begrenzt man jetzt den Raum so, daß seine Höhe ein Vielfaches des zugehörigen $\frac{\lambda_g}{2}$ ist, so entsteht in ihm eine stehende Hohlrohrwelle. In diesem Zustand ist der Raum in " Resonanz " (daher " Resonanzraum ") und nur so als Meßraum verwendbar (vgl. auch Fig. 3, Seite 8).

Die Einspeisung der Mikrowellenleistung in den Meßraum erfolgt durch ein kreisrundes Loch (Koppelloch) in der zylindrischen Wand des Meßraumes. Im allgemeinen wird ein Teil der ankommenden Leistung vom Resonanzraum aufgenommen, der andere reflektiert. Ist der Raum in Resonanzstellung, so erreicht der Reflektionsfaktor ein Minimum. Durch Veränderungen am Koppelloch kann man bei einem guten Resonanzraum erreichen, daß die reflektierte Leistung Null wird. Man spricht dann von " Anpassung " an die Hohlrohrleitung. Die hierzu nötige Koppellochbeeinflussung läßt sich durch einen Stift erreichen, der unmittelbar vor dem Loch in das Hohlrohr ragt und in seiner Eintauchtiefe variierbar ist.

Veränderungen am Resonanzraum, z.B. durch Einführen einer Meßsubstanz, verändern seine Leistungsaufnahme und Eigenfrequenz und damit die Anpassungsverhältnisse und den Reflektionsfaktor, welcher damit zu einer Meßgröße wird, um Aufschlüsse über die im Resonanzraum befindliche Substanz zu erhalten.

Die Reflektion wird durch folgende Anordnung meßbar:

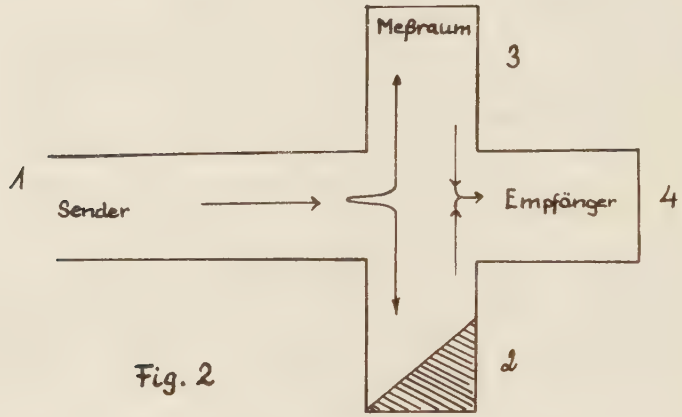


Fig. 2

Die vom Sender im Hohlrohr 1 ankommenden Mikrowellen werden durch eine Hohlrohrkombination, die in der Literatur als „symmetrisches T" bezeichnet wird, auf die Hohlleiter 2 und 3 verteilt. In den Arm 4 der Anordnung kann direkt von der in Arm 1 ankommenden Leistung nichts gelangen, er erhält nur Mikrowellenleistung, die durch Reflektion aus dem Arm 2 oder 3 zurückkommt. Sind die Abschlußwiderstände der Zweige 2 und 3 gleich, so löschen diehsdie in ihnen zurücklaufenden Mikrowellen aus. Mit einem in Arm 4 angebrachten Empfänger, einem Detektor, kann man also nur Leistung empfangen, wenn die Abschlußwiderstände in 2 und 3 verschieden groß sind.

In der hier verwendeten Apparatur ist 2 durch einen für alle in Betracht kommenden Frequenzen reflektionsfreien Abschlußwiderstand, einen " Wellensumpf ", abgeschlossen, Arm 3 durch den Meßraum. Befindet sich der Meßraum in Resonanz, so erhält man am Detektor ein Minimum an aufgenommener Leistung, und ist der Resonanzraum ideal angepaßt, mißt man die Leistung Null.-Wir haben in der obigen Anordnung eine Brückenanordnung vor uns.

Befindet sich der Meßraum in Resonanz und variiert man jetzt die Klystronfrequenz, so kann man am Detektor eine typische Resonanzkurve aufnehmen. Das Gleiche läßt sich bei konstanter Klystronfrequenz durch Variation der Resonanzraumlänge erreichen. Bei allen Frequenzen bzw. Resonanzraumlängen, bei denen der Meßraum nicht in Resonanz ist, mißt man mit dem Detektor eine gleichbleibende Leistung, bei Annäherung an die Resonanzstelle wird sie geringer und in ihr selbst Null.

Diese Resonanzkurve ist um so schmaler, je größer die " Güte " des Resonanzraumes ist. Man definiert diese Güte so, wie es in der Hochfrequenztechnik für L-C-Schwingkreise üblich ist, denn der Resonanzraum verhält sich ganz genau wie ein solcher Schwingkreis. Deshalb kann ein L-C-Schwingkreis als Ersatzschaltbild für einen Hohlraumresonator dienen.

Nimmt man die Resonanzkurve durch Veränderung der Frequenz auf, wie es in dieser Arbeit geschieht, so ist die Güte des Schwingkreises, Q, gegeben durch

$$Q = \frac{f}{\Delta f} , \qquad \text{Gl. 1}$$

wobei f die Resonanzfrequenz ist. Δf bezeichnet die Halbwertsbreite der Resonanzkurve. Dabei wird in der Physik für Kurven der vorliegenden Art (Gauß-Kurven) die Halbwertsbreite definiert als dasjenige Frequenzintervall, an dessen Grenzen die vom Resonator aufgenommene Leistung (und damit die " Höhe " der Resonanzkurve) die Hälfte ihres Maximalbetrages erreicht.

Bringt man eine Probe in den Meßraum, so verändern sich
a) die Resonanzfrequenz oder die Meßraumresonanzlänge,
b) die Güte und damit die Anpassung.
Die Stärke dieser Änderungen hängt von der Größe und der Form der eingeführten Substanz ab, weiterhin von ihrer Dielektrizitätskonstanten und dem Verlustwinkel $\operatorname{tg} \delta$. Die Resonanzlänge des Meßraumes bei gleichbleibender Klystronfrequenz nimmt dabei stets ab, qualitativ verständlich dadurch, daß die Wellenlänge

in dem Untersuchungsmedium gegenüber der Vakuumwellenlänge verkürzt wird. Diese Längenänderung, die später zur Messung der Dielektrizitätskonstanten $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ der Untersuchungssubstanz dienen wird, kann ein sehr empfindliches Maß für DK-Änderungen in dem Meßraum sein; Lufteinlaß in den evakuierten Raum macht sich bereits bemerkbar.

Die Auswertung dieser Änderungen, in unserem Falle der Längen- und Güteänderung des Meßraumes, um die DK und den Verlustwinkel einer Substanz zu bestimmen, erfordert einen gewissen rechnerischen Aufwand und ist auch dann nur möglich, wenn die Probe in bestimmten, geometrisch einfachen Formen vorliegt. Wohl eine der ausführlichsten unter den ersten Veröffentlichungen über dieses Problem stammt von F. HORNER (7). Seine Ergebnisse für den von uns verwendeten Resonanzraumtyp sollen in dem folgenden Abschnitt dargelegt werden.

In dem verwendeten Resonanzraum liegt die in Fig. 3 dargestellte Feldverteilung vor:

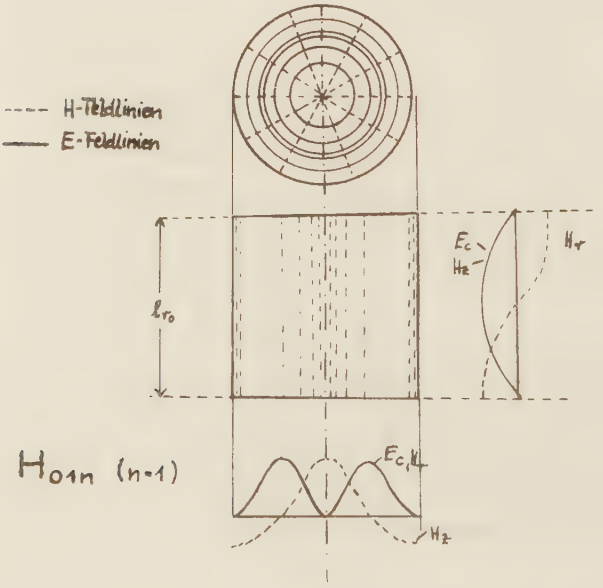


Fig. 3

Eine Feldverteilung dieser Art bezeichnet man mit H_{01n}, wobei sich H auf das H-Feld bezieht, der erste Index auf die Zahl der n-Feld-Maxima auf einem Kreisumfang (Bild 3a), der zweite auf die Zahl der Maxima auf dem Radius (Bild 3c), der dritte auf die axialen Feldmaxima, deren Zahl in unserem Falle davon abhängt, ob die Länge l_{ro} gleich $\frac{\lambda_0}{2}$ oder ein vielfaches davon ist.

Damit für diesen Resonatortyp die Rechnung durchgeführt werden kann, muß die Probe in der Form einer gleichmäßigen Schicht der Dicke b an einem Ende des Raumes vorliegen.

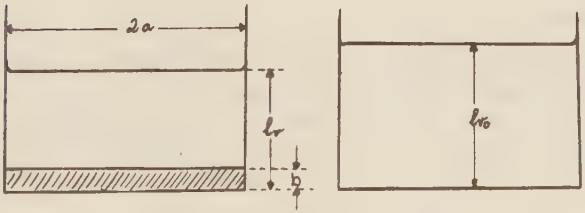


Fig. 4

Für die Berechnung werden drei charakteristische Feldkomponenten in diesem Resonatortyp betrachtet: Das radiale und das longitudinale magnetische Feld H_r bzw. H_z und das kreisförmige elektrische Feld E_c (vgl. Fig. 3). Unter der Annahme eines verlustlosen Dielektrikums im Resonanzraum folgt aus den Maxwellschen Gleichungen:

$$i\omega\varepsilon E_c = \frac{\partial H_r}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial r}$$

$$i\omega\mu H_r = \frac{\partial E_c}{\partial z}$$

$$i\omega\mu H_z = -\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}(rE_c)$$

Darin bedeutet μ die Permeabiltät und ε die Dielektrizitätskonstante des Mediums im Hohlraum, μ und ε ausgedrückt im mks-System. ω ist die Kreisfrequenz der Schwingung.

Die Lösungen dieser Gleichungen lauten:

$$H_r = -\frac{i\beta}{\omega\mu} J_1(kr)(A \cos \beta z - B \sin \beta z)e^{i\omega t}$$

$$H_z = \frac{ik}{\omega\mu} J_0(kr)(A \sin \beta z + B \cos \beta z)e^{i\omega t}$$

$$E_c = J_1(kr)(A \sin \beta z + B \cos \beta z)e^{i\omega t}$$

worin k eine Konstante ist, deren Wert weiter unten angegeben wird, und $\beta^2 = \omega\mu\varepsilon - k^2$. A und B sind Konstanten, die durch die Amplitude der Schwingung bestimmt werden. J_1, J_0 sind Besselfunktionen.

Die Resonanzbedingung ist durch die Forderung gegeben, daß E_c an den als ideal leitend vorausgesetzten Metallgrenzen des Hohlraumes Null sein muß, also bei r = a, z = 0, und z = l. Das bedeutet:

$$\begin{aligned} J_1(ka) &= 0 \\ B &= 0 \\ A \cdot \sin \beta l &= 0 \end{aligned} \qquad (\alpha)$$

Die erste Wurzel der Gleichung $J_1(ka) = 0$, nämlich

$$ka = 3{,}832 \qquad \text{(Gl. 2)}$$

definiert die H_{01}-Schwingung, für die die Gleichung $\beta^2 = \omega^2\mu\varepsilon - k^2 = \omega^2\mu\varepsilon - (\frac{3{,}832}{a})^2$ erfüllt ist. Offensichtlich wird ß imaginär für Frequenzen kleiner als $\frac{3{,}832}{2\pi a\sqrt{\mu\varepsilon}} = \frac{1}{1{,}64\, a\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}}$ bzw. (Klystron-) Wellenlängen über $1{,}64\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}a$. Die so definierte größte Wellenlänge ist die vorher erwähnte Grenzwellenlänge λ_c.

Befindet sich jetzt ein Dielektrikum an einem Ende des Reso-

nanzraumes (vgl. Fig. 4), so sei l_r die Resonanzlänge des so beschickten Resonators und b die Dicke der Substanz. A_o, B_o, β_o seien Größen, die sich auf den luftgefüllten Teil des Hohlraumes, von z = b bis z = l_r, beziehen, A_1, B_1 und β_1 die entsprechenden Größen für den mit der Probe gefüllten Teil.

Die Grenzbedingungen, die vorher zu Gl.(α) führten, ergeben jetzt $J_1(ka) = 0$ wie vorher, $B_1 = 0$ und

$$A_o \sin \beta_o l_r + B_o \cos \beta_o l_r = 0 \qquad (\gamma)$$

Die Feldkomponenten im luftgefüllten Hohlraumteil sind

$$H_r = -i \frac{\beta_o}{\omega\mu} J_1(kr)(A_o \cos \beta_o z - B_o \sin \beta_o z) e^{i\omega t}$$

$$H_z = i \frac{k}{\omega\mu} J_o(kr)(A_o \sin \beta_o z + B_o \cos \beta_o z) e^{i\omega t}$$

$$E_c = J_1(kr)(A_o \sin \beta_o z + B_o \cos \beta_o z) e^{i\omega t}$$

und die Komponenten in dem substanzgefüllten Teil

$$H_r = -i \frac{\beta_1}{\omega\mu} A_1 J_1(kr) \cdot \cos \beta_1 z \cdot e^{i\omega t}$$

$$H_z = i k \frac{1}{\omega\mu} A_1 J_o(kr) \cdot \sin \beta_1 z \cdot e^{i\omega t}$$

$$E_c = A_1 J_1(kr) \cdot \sin \beta_1 z \cdot e^{i\omega t}$$

wobei k den gleichen Wert $\frac{3{,}832}{a}$ hat wie vorher, $\beta_o^2 = \omega^2\mu\varepsilon_o - k^2$, $\beta_1^2 = \omega^2\mu\varepsilon_1 - k^2$ gilt, wobei sich ε_o und ε_1 auf Luft bzw. die Substanz beziehen.

Die Forderung der Kontinuität der obigen Feldkomponenten an der Grenzfläche Substanz/Luft ergibt (z=b)

$$A_1 \cdot \sin \beta_1 b = A_o \cdot \sin \beta_o b + B_o \cdot \cos \beta_o b$$
$$\beta_1 A_1 \cos \beta_1 b = \beta_o (A_o \cdot \cos \beta_o b - B_o \cdot \sin \beta_o b) \qquad (\vartheta)$$

Durch Elimination von A_o, B_o und A_1 aus Gleichung (8) und Gleichung (9) folgt als Resonanzbedingung

$$\frac{\operatorname{tg} \beta_1 b}{\beta_1} = - \frac{\operatorname{tg} \beta_o (l_r - b)}{\beta_o} \qquad \text{(Gl. 3)}$$

Ist jetzt λ_g die Hohlrohrwellenlänge des leeren Resonanzraumes, dann gilt $\beta_o = \frac{2\pi}{\lambda_g}$. λ_g kann berechnet oder durch l_{ro} (vgl. Fig. 4) gemessen werden. l_{ro} ist ein Vielfaches von $\frac{\lambda_g}{2}$.

Die auf Luft bezogene relative Dielektrizitäskonstante der Probe folgt aus

$$\beta_1^2 = \omega^2 \mu \varepsilon_1 - k^2 = (\beta_o^2 + k^2) \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_o} - k^2$$

also $$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_o} = \frac{\beta_1^2 + k^2}{\beta_o + k} \qquad \text{(Gl. 4)}$$

Die Güte Q des Hohlraumresonators wird nun definiert durch die Beziehung:

$$Q = \omega \cdot \frac{\text{Energie, die im Resonanzsystem gespeichert ist}}{\text{Energieverlust im Dielektrikum und in den Wänden}}$$

Die gespeicherte Energie folgt aus der Beziehung

$$W = \iiint \tfrac{1}{2} \mu H^2 dv = \iiint \tfrac{1}{2} \varepsilon E^2 dv$$

worin dv ein Volumenelement bedeutet und die Integration über den ganzen Hohlraum zu erstrecken ist. Durch Einsetzen folgt

$$W = A_o^2 \frac{p}{8} \frac{\pi a^2 J^2(ka)}{\cos^2 \beta_o l_r} \cdot \left\{ \varepsilon_1 p(2b - s) + \varepsilon \left[2(l_r - b) - q \right] \right\}$$

mit

$$p = \frac{\sin^2 \beta_0(l_r - b)}{\sin^2 \beta_1 b}; \quad q = \frac{\sin 2\beta_0(l_r - b)}{\beta_0}; \qquad (Gl. 5)$$

$$s = \frac{\sin 2\beta_1 b}{\beta_1} .$$

Der Energieverlust in den Wänden ergibt sich aus

$$P_m = \iint \tfrac{1}{2} R \, I^2 dS ;$$

dS ist ein Oberflächenelement. I bedeutet den Strom, der in der Flächeneinheit der Wandoberfläche fließt und im mks-System identisch ist mit der Feldstärke H an der Oberfläche. R ist der Widerstand der Wandoberfläche und gegeben durch $\frac{1}{\sigma_m d}$ mit der Eindringtiefe d der Ströme, die das hochfrequente Wechselfeld in den Resonanzraumwänden induziert; σ_m ist der jeweilige Metallwiderstand der Wände (spezifischer Widerstand).

Es ergibt sich

$$P_m = A_o^2 \frac{\pi a d J_o^2(ka)}{8 \mu \cos^2 \beta_o l_r} \cdot \left\{ k^2 \left[p(2b - s) + 2(l_r - b) - q \right] + 2a(p\beta_1^2 + \beta_o^2) \right\}$$

Schließlich folgt für den Energieverlust in der Substanz

$$P_s = \iiint \tfrac{1}{2} \sigma_i E^2 dv = A^2 \frac{\pi \mu \omega l b^2}{2} \left[J_o^2(\beta_1 b) + J_1^2(\beta_1 b) \right] tg\delta$$

$$P_s = A_o^2 \frac{a^2 \pi \omega \varepsilon_i \cdot tg\delta \cdot J_o^2(ka)}{8 \cos^2 \beta_o l_r} p(2b - s) .$$

Daraus ergibt sich für Q:

$$Q = \frac{p(2b-s) + \frac{f_o}{f_o}\left[2(l_r - b) - q\right]}{\frac{d}{a} \frac{1}{\beta_1^2 + k^2} \left\{ k^2 \left[p(2b-s) + 2(l_r - b) - q \right] + 2a(p\beta_1^2 + \beta_o^2) \right\} + p(2b-s) \cdot tg\delta}$$

(Gl. 6)

Die Eindringtiefe d hängt mit der theoretischen Güte Q_o des leeren Resonanzraumes in folgender Weise zusammen:

$$Q_o = \frac{a(\beta_o^2 + k^2)}{d(k^2 + \frac{2a\beta_o^2}{l_{ro}})} \qquad \text{(Gl. 7)}$$

Im allgemeinen erreicht der tatsächlich nach Gl. 1 gemessene Gütewert des leeren Resonanzraumes nicht die Größe, die aus Gleichung 7 mit Hilfe des theoretischen d-Wertes folgen würde.+ Man berücksichtigt diese Abweichung von der Theorie (auch in Gl. 2) dadurch, daß man in Gl. 7 für Q_o den gemessenen Wert einsetzt und daraus einen effektiven Wert für d berechnet.

Setzt man diesen effektiven d-Wert in Gl. 2 ein und läßt im Nenner das $tg\delta$-Glied fort, so erhält man einen Ausdruck für eine Güte Q', die als Meßwert dann gegeben wäre, wenn statt der tatsächlichen Probesubstanz in dem Resonanzraum eine andere Probe läge von genau gleicher Form und gleichem ε_o, aber einem $tg\delta$ von Null. Die Größe Q' ist von rein rechnerischem Interesse: Mit ihrer Hilfe erhält man als Auflösung der Gl. 2 nach $tg\delta$ folgenden Ausdruck:

$$tg\delta = \frac{p(2b-s) + \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon}[2(l_r-b) - q]}{p(2b-s)}\left(\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q'}\right) \qquad \text{(Gl. 8)}$$

wobei für Q der gemessene und für Q' der berechnete Wert einzusetzen ist. Der für Q' berechnete Wert folgt dabei nach dem Gesagten indirekt auch aus einer Messung, nämlich der Q_o - Messung am leeren Resonanzraum, da in Q' der aus Q_o folgende d-Wert eingeht.

Auf den Gang der Rechnung wird weiter unten noch einmal eingegangen werden.

+ Das rührt daher, daß auch polierte Metallwände noch Unregelmäßigkeiten enthalten, außerdem wirkt sich jede Abweichung des Resonators von der idealen geometrischen Form (z.B. jede Abweichung von der genauen Parallelität des Bodens mit dem Kurzschlußschieber) verschlechternd auf die Güte aus.

III. Aufbau der Apparatur.

Es waren folgende experimentellen Aufgaben zu lösen:

A.) Zur Untersuchung der Chemisorption muß der Halbleiter im Vakuum und in verschiedenen Gasatmosphären auf Temperaturen von mindestens 400° - 500°C erhitzt werden können. Während der dadurch nötige Einbau von Resonanzraum und Halbleiterprobe in eine Vakuumapparatur keine Schwierigkeit bereitet, ist das Temperaturproblem in Hinblick auf den Resonanzraum äußerst kritisch.

B.) In der HORNERschen Arbeit wird die Güte Q (vgl. Gl 1) des Resonanzsystems dadurch bestimmt, daß graphisch z.B. die Frequenzmesserablesung gegen das Detektorsignal (Galvanometerablesung) aufgetragen wird und aus der dadurch erhältlichen Resonanzkurve Δf bestimmt wird. Diese Methode erschien uns sehr umständlich, auch schien es uns fraglich, ob so die Genauigkeit erzielt werden könne, die in Hinblick auf die erwarteten kleinen Q-Änderungen nötig ist. Da alle uns aus der Literatur bekannten Methoden zur Q-Bestimmung entweder einen dieser beiden Nachteile oder beide aufwiesen oder aber sehr kostspielige Meßapparaturen erforderten, war die Entwicklung einer unseren Problemen angepaßten Meßmethode geboten.

Zu A) Heiz- und Vakuumapparatur.

Zur Untersuchung der Chemisorption ist es nötig, daß die Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes, z.B. eines Halbleiters, zunächst von bereits chemisorbierten Molekeln wenigstens teilweise befreit wird. Dieses ist durch Erhitzen im Vakuum möglich. Auch wenn man danach den Einfluß der Gasatmosphäre auf den Halbleiter untersucht, müssen, wie oben bereits angedeutet, höhere Temperaturen bei der Untersuchung eingehalten werden, um genügend rasche Gleichgewichtseinstellung und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Es liegt nahe, diese Versuchbedingungen in unserem Falle

dadurch herzustellen, daß der Resonanzraum mit der Probe auf etwa 500° C erhitzt wird. Bei unserem Versuch, diesen Weg einzuschlagen, stellten sich so erhebliche Schwierigkeiten ein, daß wir ihn zunächst verließen. Wir wählten ein Verfahren, bei dem die Untersuchungssubstanz außerhalb des Resonanzraumes erhitzt wird, das sich einstellende Gleichgewicht durch schnelles Abkühlen " eingefroren " und die Substanz dann erst in den Resonanzraum gebracht wird, der also auf diese Weise nicht erhitzt zu werden braucht. Diese Operationen müssen innerhalb der Vakuumapparatur erfolgen.

Es soll hier jedoch auch auf die bei dem ersten Verfahren auftretenden Probleme kurz eingegangen werden, weil diese Methode ganz prinzipielle Vorzüge hat, wie weiter unten noch gezeigt werden soll.

Es ist zu erwarten, daß bei der Erhitzung des Resonanzraumes durch die eintretenden Dimensionsänderungen (Radius a) eine merkliche Beeinflussung der Resonanzlänge l_r erfolgen wird. Dieser Umstand macht eine Thermostatierung des Resonanzraumes notwendig. Schwierigkeiten entstehen jedoch erst durch die Tatsache, daß die Güte Q eines Hohlraumresonators stark von der Oberflächenbeschaffenheit seiner Wandungen abhängt. Das kommt in den von F. HORNER angegebenen Formeln für Q durch den Faktor d (Eindringtiefe der induzierten Ströme) zum Ausdruck: Die in den Wandungen induzierten Ströme bewirken Verluste des " Schwingkreises " und damit eine Dämpfung der Schwingungen. Man bemüht sich deshalb, durch Polieren der Resonanzraumwände die wegen des Skineffektes in der Oberfläche liegenden Stromwege möglichst kurz zu halten, ein möglichst gut leitendes Metall zu verwenden und durch Wahl eines Edelmetalles zu verhindern, daß die Oberflächenbeschaffenheit sich durch Korrosion oder Anlaufreaktionen verändert. Man benutzt im allgemeinen versilberte oder vergoldete Resonanzräume. Beim Erhitzen eines derartigen Resonanzraumes (Eisen, elektrolytisch verkupfert, versilbert

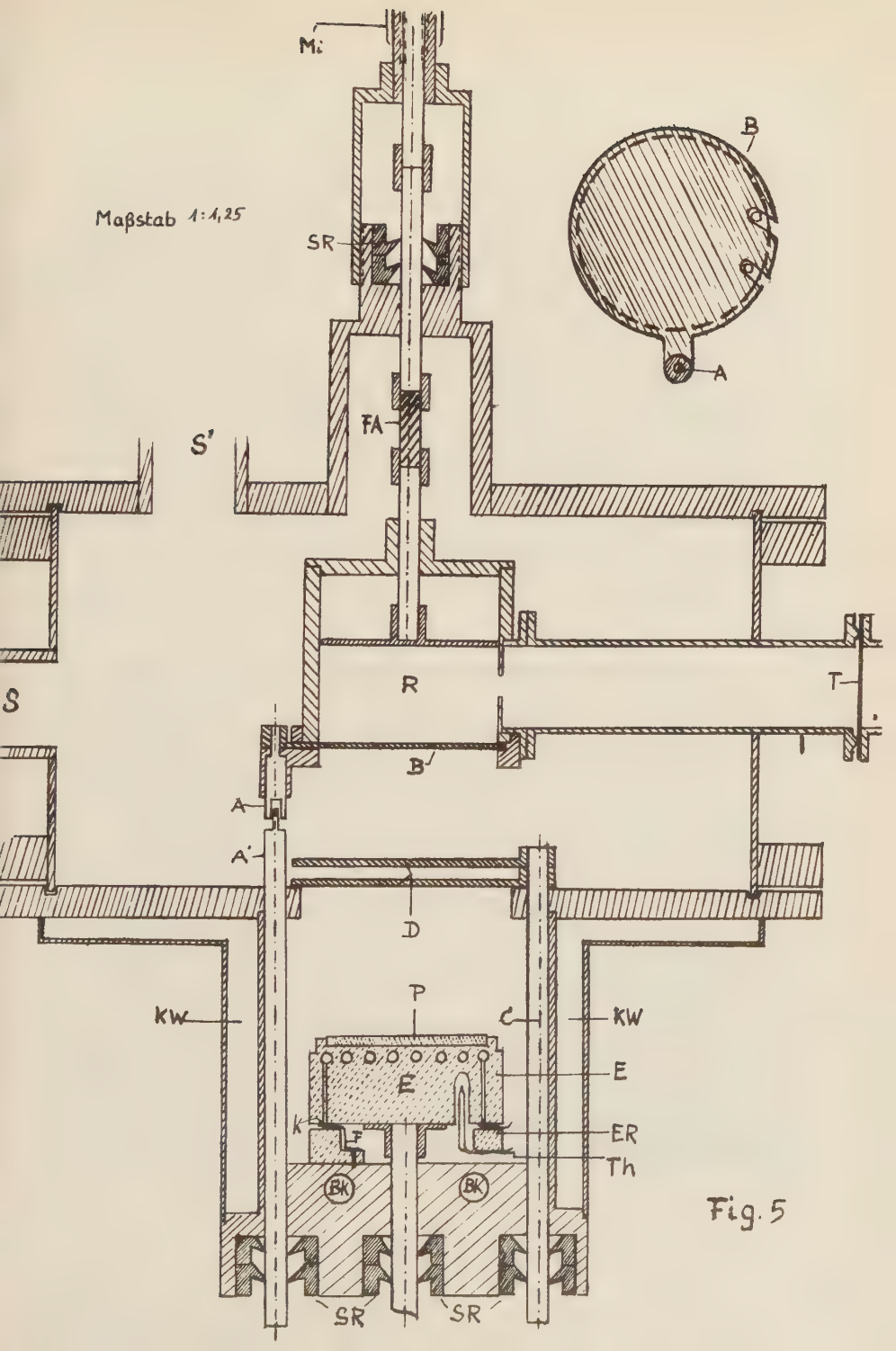


Fig. 5

und vergoldet) auf 500° bis 600° C in der Laboratmosphäre stellten sich schon nach kurzer Zeit starke Oberflächenveränderungen ein: Aufrauhungen, Wellungen und Aufblähungen der elektrolytisch aufgebrachten Schichten, außerdem völlige Zerstörung der Goldschicht, vermutlich durch Einwirkung der in der Laborluft enthaltenen Quecksilberdämpfe.

Wegen der großen Empfindlichkeit des Resonators gegen derartige Oberflächenveränderungen schlugen wir den oben angedeuteten zweiten Weg ein, der jedes Erhitzen des Meßraumes vermeidet. Einzelheiten seien an Hand der Fig. 5 erläutert:

Der Resonanzraum R befindet sich in einem evakuierbaren Metallkessel (vernickelt). Boden und Deckel des Vakuumkessels sind abnehmbar, die Dichtung erfolgt mit Hilfe von flachen Perbunanringen. Das Hohlrohr für die Mikrowellen ist durch eine für Mikrowellen gut durchlässige Teflonfolie T abgedichtet.

Die Substanz soll im Vakuum aus dem Resonanzraum herausgenommen werden können. Zu diesem Zweck liegt sie nicht direkt auf dem Boden des Meßraumes, sondern in einer flachen Quarzschale. Die Quarzschale verändert die Resonanzlänge l_R, was später in der Rechnung berücksichtigt werden muß, während sie die Güte und die Anpassung des Resonanzraumes nicht meßbar beeinflußt (auf Grund des sehr kleinen Verlustwinkels von Quarz). Sie paßt sich dem Boden des Meßraumes so gut wie möglich an, damit sich nach Durchführung einer Korrektur die angeführten HORNERschen Formeln anwenden lassen. Der Boden B des Resonanzraumes ist um die Achse A seitlich ausschwenkbar, die Bedienung erfolgt von außen über die Metallachse A'.

Um die Quarzschale aus dem Resonanzraum zu nehmen, wird der auf einer Calitachse sitzende Erganblock E nach oben bis an den Resonanzraumboden geschoben, der Boden ausgeschwenkt und der Erganblock mit der jetzt darauf befindlichen Schale wieder nach unten gezogen.

Damit die Probe nach dem erneuten Einbringen in den Meßraum wieder die gleiche Lage hat wie vorher, hat die Quarzschale unten am Rande zwei Quarzzapfen, denen zwei kurze Schlitze am Rande des Resonanzraumbodens und zwei Bohrungen im Erganblock genau entsprechen. Der Erganblock ist durch einen in einer Nut laufenden Führungsstift gegen Drehungen gesichert. Zur Wiedereinführung der Probe wird der Block bis zu einem Anschlag nach oben geschoben, der dafür sorgt, daß der einschwenkende Boden genau zwischen Quarzschale und Block faßt und die Schale abhebt. Damit dabei nicht Erganmaterial abgeschabt wird und womöglich in den Meßraum gerät, liegt oben auf dem Erganblock eingebettet eine Quarzplatte P, deren Oberfläche ca. 1/10 mm höher liegt als die Blockoberfläche. Darunter ist in parallelen Bohrungen eine Kanthalheizspirale verlegt. Heizleistung ca. 200 W.

Weitere Bezeichnungen der Fig. 5 bedeuten:

BK schräg geführte Bohrungen zum Kühlwasserdurchtritt
ER Erganring
F Kontaktfedern
K Metallkontakt
S Schliffstutzen NS29 zum Evakuieren und Gaseinlassen
S' zweiter Schliffstutzen für Untersuchungen im strömenden Gas
SR Simmerringe Typ BM 6-22-8
Th Thermoelement
FA Federnde Achse
KW Kühlwasser
Mi Mikrometer

Die Erhitzung der Probe erfolgt in einer wassergekühlten und durch einen Deckel D abschließbaren Vertiefung des Vakuumkesselbodens. D ist durch eine Achse C schwenkbar und soll verhindern, daß der Resonanzraum beim Heizen mit erwärmt wird.

Erwähnt sei noch, daß der Vakuumkessel auf drei Gummidämpfern gelagert ist und daß sich zwischen dem Kessel und der

übrigen Vakuumanlage ein Tombakfederungskörper befindet, um Erschütterungen der Meßanordnung durch das Stoßen der Hg-Diffusionspumpe zu vermeiden.

Einen für spätere Hinweise benötigten Überblick über die Vakuumanlage gibt folgende Skizze:

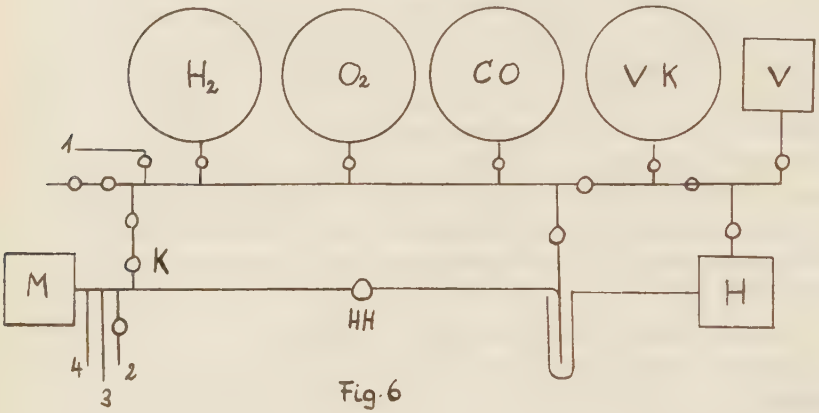


Fig. 6

Bezeichnungen:

M Meßraum
H Hauptpumpe
V Vorpumpe
HH Haupthahn in der Hauptsaugleitung
VK Vorvakuumkessel
H_2, O_2, CO Gasbehälter
K Kapillarhahn

1 Hg-Manometer für Drucke p bis 1 Atm.
2 Mc-Leod-Manometer für Drucke p von 10^{-5} bis 10 Torr (z.Eichung)
3 LKB-Manometer für Drucke p von 10^{-3} bis 100 Torr (kontinuierliche Anzeige)
4 Penning-Manometer für Drucke p von 10^{-6} bis 10^{-3} Torr (kontinuierliche Anzeige)

Näheres über die Durchführung der Messungen folgt in Kapitel IV.

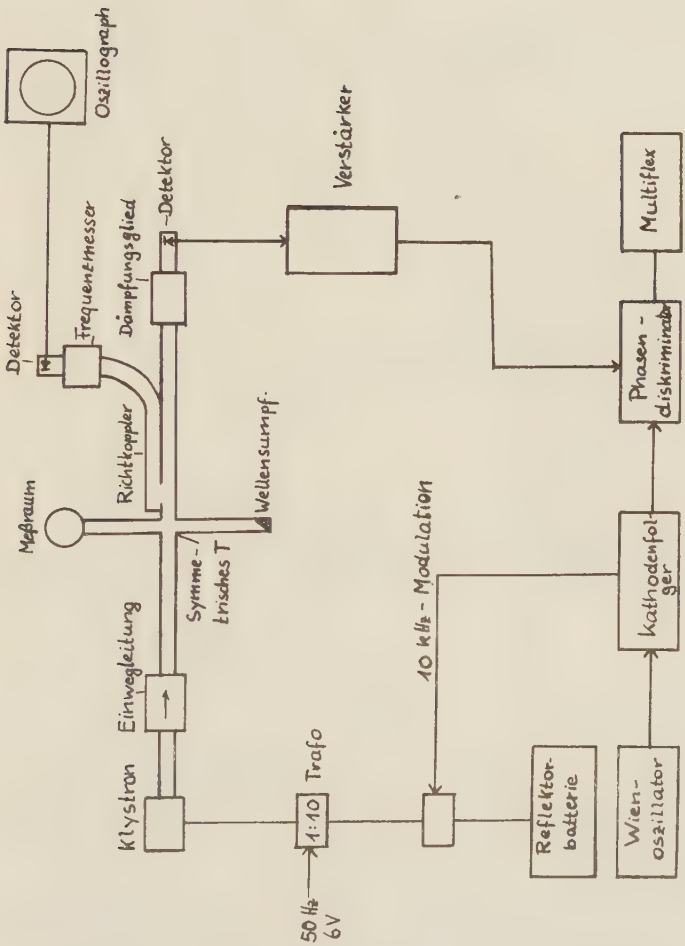

Oszillograph
Detektor
Frequenzmesser
Dämpfungsglied
Detektor
Verstärker
Multiflex
Meßraum
Richtkoppler
Wellensumpf
Phasen-diskriminator
Symme-/trisches T
Einwegleitung
10 kHz - Modulation
Kathodenfolger
Klystron
Trafo
1:10
Reflektor-batterie
Wien-oszillator
50 Hz
6V

Fig. 7

Zu B) Apparatur zur Q-Messung.

Zur Q-Bestimmung kann nach Gl. 1 die Messung der Resonanzlinienbreite dienen. Für eine möglichst genaue Bestimmung der Punkte, in denen die Resonanzkurve ihre halbe Höhe erreicht, sind graphische Methoden unumgänglich. Weitaus eleganter und nicht weniger genau lassen sich nun aber zwei andere charakteristische Punkte der Resonanzlinie eines Mikrowellenresonators bestimmen: Die Punkte, in denen ihre Flanken die größte Steilheit erreichen. Mißt man zwischen ihnen die Linienbreite, so benutzt man eine etwas andere Q-Definition als F. HORNER, doch sind die HORNERschen Formeln auch für diese Q-Definition benutzbar, weil der Faktor d der Gl. 7 (Seite 14) experimentell durch eine Gütemessung bestimmt wird und dadurch die Formeln der jeweiligen Definition anpaßt.

Ein Blockschaltbild der für die Q-Messung benutzten Anlage ist in Fig. 7 dargestellt.

Das Prinzip der Meßmethode sieht folgendermaßen aus: Man kann, wie bereits dargelegt, durch Variation der Klystronfrequenz die Resonanzkurve des Hohlraumresonators aufnehmen. Das am Detektor empfangene Signal ändert sich bei der Frequenzvariation nicht, so lange die Leistung des Klystrons dabei gleich bleibt und so lange man nicht im Resonanzbereich des Resonators ist. Hier aber entspricht einer Frequenzverschiebung um δf eine um so größere Anzeigenänderung δd des Detektors, je steiler die Resonanzlinie ist. Moduliert man die Klystronfrequenz mit kleiner Modulationsamplitude ($\delta f < \frac{\Delta f}{2}$), so erhält man also im Resonanzbereich eine Modulation des Detektorsignals mit gleicher Frequenz, deren Amplitude δd von der Steilheit der Resonanzkurve abhängt. Tastet man die Resonanzlinie durch Veränderung der mit sehr kleiner Amplitude modulierten Klystronfrequenz ab, so läßt sich die steilste Stelle durch Beobachtung des Detektorsignals sehr genau bestimmen.

In der hier beschriebenen Apparatur wurde eine 10 kHz-Modulation verwendet. Die Benutzung des in Fig. 7 angegebenen Phasendiskriminators ist nicht unbedingt nötig, sie hat nur den Vorteil, daß man so besonders rauscharme Signale erhält. Eine genaue Beschreibung des Diskriminatos findet man in der Diplomarbeit von M. NUSSBAUM (8), sie soll hier nicht in aller Ausführlichkeit wiederholt werden.

Eine Veränderung der Klystronfrequenz ist in geringem Maße durch Veränderung der Spannung am Reflektorgitter der Röhre möglich (6). Das Reflektorgitter bezieht seine Spannung von ca. - 150 V gegen Kathode aus einer Batterie. Eine Änderung dieser Spannung erfolgt mit Hilfe eines streng linearen Meßpotentiometers, eines Helipot-Potentiometers.

Die Modulationsfrequenz wird von einem Wienoszillator erzeugt und nach Durchgang durch einen Kathodenverstärker auf zwei Kanäle verteilt. Der eine führt zu einem Transformator, über den die Modulation der Reflektorspannung erfolgt. Der andere führt das "Referenzsignal" zum Phasendiskriminator. Das beim Abtasten der Resonanzlinie aufgenommene 10 kHz-Signal am Detektor ist mit dem Referenzsignal kohärent. Es wird nach einer Verstärkung als Eingangsspannung U_E ebenfalls dem Phasendiskriminator zugeführt.

Das vom Diskriminator gelieferte Gleichspannungssignal wird mit einem Multiflexgalvanometer beobachtet; sein Betrag ist gleich $2\,U_E \cos\varphi$, wobei φ der Phasenwinkel zwischen Referenzsignal und Eingangssignal ist. Auf die im Faktor $\cos\varphi$ zum Ausdruck kommende Phasenempfindlichkeit soll der Name " Phasendiskriminator " hindeuten. Durch den Phasenschieber kann die Referenzsignalphase so verschoben werden, daß $2\,U_E \cos\varphi$ ein Maximum erreicht, φ also Null oder $\pi, 2\pi$ usw. wird.

Tastet man nun bei fester Phasenschiebereinstellung die Resonanzlinie ab, indem man mit Hilfe des Präzisionspotentio-

meters die modulierte Reflektorspannung und damit die modulierte Klystronfrequenz ändert, so steigt U_E auf der einen Seite der Linie von Null auf ein Maximum an der steilsten Stelle an und nimmt dann mit abnehmender Steilheit zum Scheitel der Resonanzkurve hin ab. Im Scheitel selbst ist sie Null. Beim Überschreiten des Scheitels springt nun die Phase von U_E um 180° (denn stieg z.B. vorher die Detektorspannung bei Frequenzanstieg, so fällt sie jetzt dabei). Wegen der Phasenabhängigkeit des Diskriminatorsignales erhält man jetzt ein Signal entgegengesetzten Vorzeichens auf dem Multiflexgalvanometer. Graphisch dargestellt sieht das etwa so aus:

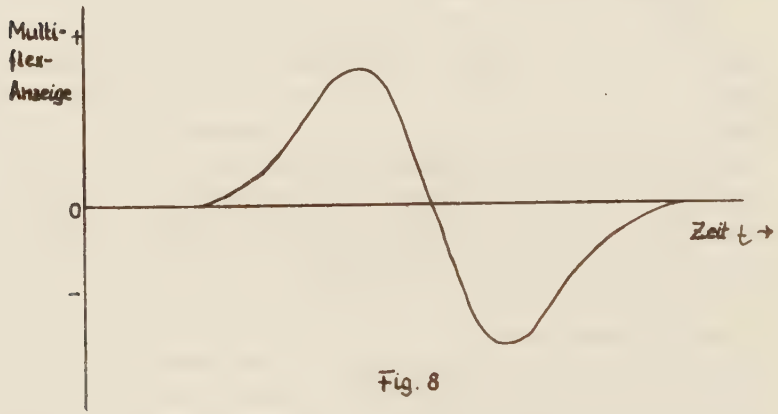


Fig. 8

Man nimmt mit dieser Methode also gerade die erste Derivierte $\frac{\partial f(\omega)}{\partial \nu}$ der Resonanzlinie auf. Die Linienbreite wird durch den Frequenzabstand zwischen den Umkehrpunkten des Signals bestimmt.

Zur Frequenzmessung ist ein Hewlett-Packard-Frequenzmesser Modell X 530 A+ und ein zweiter Detektor vorgesehen, wie aus Fig. 7 hervorgeht. Die Genauigkeit des benutzten Frequenzmessermodells ist für diese Messungen nicht ausreichend, im

---

+ Bezüglich einer Eichung des Frequenzmessers vgl. Seite 39

nächsten Kapitel wird auf dieses Problem noch eingegeangen werden müssen.

Bei der Frequenzbeeinflussung des Klystrons durch Änderung der Reflektorspannung ist noch zu beachten, daß das Klystron nur in einem ziemlich engen Reflektorspannungsbereich überhaupt schwingt, und daß innerhalb dieses Bereiches die abgegebene Sendeleistung von der Reflektorspannung abhängig ist, wie es Fig. 9 darstellt:

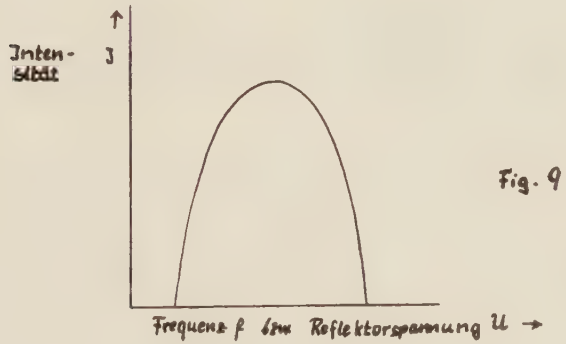


Fig. 9

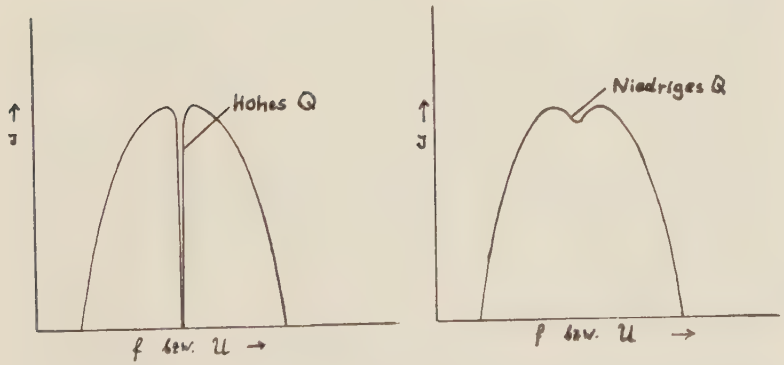


Fig. 10

Stimmt man die Resonanzraumlänge so ab, daß die Resonanzfrequenz im günstigsten Sendebereich des Klystrons liegt, so erhält man bei Anwesenheit des Resonanzraumes den in Fig. 10 wiedergegebenen Intensitätsverlauf des Detektorsignals. Der mittlere Einschnitt stellt die Resonanzkurve dar.

Diese Bilder lassen sich leicht auf einem Oszillographenschirm erzeugen, wenn man die Reflektorspannung mit so großer Amplitude moduliert, daß der ganze Schwingbereich dabei überstrichen wird. Wir benutzen zu diesem Zweck eine Modulation mit Netzfrequenz und mit einer von Null bis ca. 50 V veränderlichen Amplitude. Je nach Wahl des Arbeitspunktes in diesem Bereich kann man dann entweder den ganzen Schwingbereich oder nur einen Ausschnitt desselben auf dem Oszillographen darstellen.

Die auch im Resonanzbereich vorhandene geringe Abhängigkeit der Sendeleistung von der Frequenz stört die Linienbreitenbestimmung nicht, der Frequenzabstand der Punkte größter Steigung wird davon kaum beeinflußt, wie Probemessungen ergaben. (S.34)

Erwähnt sei zum Schluß noch, daß vor der Entwicklung dieser Apparatur versucht wurde, die Güte Q durch Messung der Resonanzkurvenhöhe (vgl. Fig. 10) zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die Klystronfrequenz durch eine Frequenzstabilisierungsanlage genau auf der Resonanzfrequenz des Hohlraumresonators gehalten und die Größe des Detektorsignales mit Hilfe eines Kompensators gemessen. Die Ergebnisse waren nicht befriedigend, es konnte nicht die Genauigkeit erreicht werden, die mit der hier detaillierter beschriebenen Apparatur erzielbar ist.

Eine weitere Methode zur Q-Messung besteht in der Verwendung von Stehwellenmeßgeräten (6). Mit diesen Geräten kann allerdings noch eine Steigerung der in vorliegender Arbeit erreichten Genauigkeit erzielt werden. Abschlußwiderstände einer Hohlrohrleitung, gegeben z.B. durch den Resonanzraum, lassen sich so auf 0,5 % genau bestimmen.

IV. Durchführung der Messungen und Berechnungen.

A) Durchführung der Messungen.

Die Schichtdicke b der im Quarzschälchen gleichmäßig verteilten Substanz wurde über das Volumen der verwendeten Substanzmenge berechnet. Für b wird in der Rechnung später aber ein korrigierter Wert verwendet werden, um den Einfluß der Quarzschale zu berücksichtigen.

Beim Erhitzen des Pulvers im Hochvakuum muß eine Temperaturdifferenz zwischen dem Ort des Thermoelements und dem Ort der Substanz berücksichtigt werden. Eichmessungen mit Hilfe eines Thermometers ergaben, daß in dem fraglichen Temperaturbereich am Ort der Substanz eine um etwa 80° C höhere Temperatur herrscht als am Ort des Thermoelements. Die Quarzschale mit der Probe erreicht außerdem ihre Endtemperatur von 550°- 600° C wesentlich rascher als der ganze Erganblock.

Das Vakuum wird zu Beginn des Ausheizens sehr schlecht, der Druck steigt meistens auf mehr als 10^{-3} Torr an. Nach etwa 15 -20 Minuten beginnt das Vakuum dann wieder besser zu werden, nach 45 Minuten werden etwa 10^{-4} Torr erreicht. Unter diesen Wert kommt man bei eingeschalteter Heizung nur langsam. Der Druck sinkt aber sofort rasch weiter ab, wenn die Heizung abgeschaltet wird. Ein Druck von 5×10^{-5} Torr wird dabei im allgemeinen so schnell erreicht, daß das Thermoelement noch keine wesentliche Temperaturerniedrigung des Erganblocks anzeigt. Der Block kühlt im Hockvakuum nur sehr langsam ab, erst nach mehr als drei Stunden erreicht er wieder Zimmertemperatur. Bei einer Temperatur von etwa 450° C (Thermoelementablesung) wird die Quarzschale auf die im Kapitel III beschriebene Art in den Resonanzraum (Zimmertemperatur) gebracht, wo sie nach Zurückziehen des Blocks rasch abkühlen kann. Die Messung selbst wird bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Die Messungen bei höheren Drucken werden ganz analog vorbereitet. Die Substanz wird dabei im Vakuum auf die gewünschte

Temperatur erhitzt und dann mit Hilfe des Kapillarhahnes K und des Haupthahnes HH (vgl. Fig. 6) dynamisch die Gaszufuhr und Gasabsaugung so geregelt, daß der gewünschte Druck sich einstellt. Nach etwa 15 Minuten Erhitzungsdauer in der Gasatmosphäre wird die Heizung abgestellt und die Substanz unter Beibehaltung des Gasdruckes auf die beschriebene Art abgekühlt.

Nach dem Abkühlen wird im allgemeinen (bei O_2- Messungen stets) wieder evakuiert, um unter vergleichbaren Bedingungen zu messen. Nur bei den CO-Messungen und den Versuchen mit H_2 wurde von dieser Maßnahme abgesehen, da an Zinkoxyd, das mit H_2 behandelt worden war, beobachtet werden konnte, daß bei Einlassen von Sauerstoff schon bei Zimmertemperatur sehr rasch die vom Wasserstoff hervorgerufenen Effekte rückgängig gemacht wurden. Die Veränderung der Resonanzlinie konnte dabei direkt auf dem Oszillographenschirm beobachtet werden. Es bestand deshalb die Befürchtung, daß nach Entfernung des CO oder H_2 der Halbleiterzustand durch Luftsauerstoff verändert werden könnte, der durch Undichtigkeiten der Apparatur nachdiffundiert. Im übrigen hat die Maßnahme des Auspumpens nur Einfluß (in sehr geringem Maße) auf die Resonanzlänge l_r, die sich um einige tausendstel Millimeter ändert, Δf wird nicht beeinflußt.

Wichtig für die Q-Messung ist, daß die Resonanzlinie, so wie in Fig. 10 angedeutet, genau in der Mitte des Klystronschwingbereiches liegt. (Hier wird nur der Bereich betrachtet, der durch Änderung der Reflektorspannung überstrichen werden kann. Von einer anderen noch möglichen Art, die Klystronfrequenz zu verändern, wird hier kein Gebrauch gemacht und deshalb kein Bezug darauf genommen). Liegt der Resonanzbereich auf der Flanke des Schwingbereiches, so mißt man unter Umständen eine zu kleine Linienbreite.

Die richtige Einstellung der Resonanzraumlänge l_r ist unter Benutzung des Oszillographenbildes möglich, das durch die 50 Hz-Modulation erzeugt weren kann. Genauer und darum hier bevor-

zugt geht man unter Benutzung von Detektor 2 (vgl. Fig. 7) und Galvanometer so vor, daß man zuerst möglichst genau die Reflektorspannung so einstellt, daß die Galvanometeranzeige ein Maximum erreicht, und dann bei festbleibender Reflektorspannung die Resonanzraumlänge l_r so lange verändert, bis das Galvanometer ein Minimum anzeigt.

Leider war der zur Verfügung stehende Frequenzmesser zur Bestimmung kleiner Δf-Änderungen zu ungenau. Um das zehn- bis zwanzigfache genauer sind aber die zu einem bestimmten Δf gehörigen Änderungen, die auf der Skala des Meßpotentiometers angezeigt werden, mit dessen Hilfe die Reflektorspannung und damit die Frequenz variiert wird. Deshalb wurden unter Zugrundelegung eines linearen Zusammenhanges Differenzen der Potentiometerablesung in Frequenzdifferenzen umgerechnet, und zwar mit Hilfe von Eichmessungen, die vor jeder Meßreihe kontrolliert wurden. Die Annahme eines linearen Zusammenhanges trifft in dem betrachteten sehr kleinen Intervallen mit guter Näherung zu. (Vgl. Eichkurve Fig. 11).

Mit dieser Potentiometerablesung sind Linienbreiten und damit Q-Werte auf $\sim 5\%$ genau meßbar. Durch Verwendung eines noch genaueren Meßpotentiometers läßt sich die Empfindlichkeit eventuell noch etwas weiter steigern. Voraussetzung ist dabei jedoch die Ausnutzbarkeit der vollen Empfindlichkeit des Multiflex-Galvanometers, was nur bei guter Abschirmung der Instrumente möglich ist.

Zum Schluß sei noch einmal zusammengestellt, welche Größen bei der Aufnahme einer Meßreihe zu bestimmen sind:

1) Die Resonanzfrequenz
2) Die Güte des Leeren und des mit Substanz beschickten Resonanzraumes
3) Die Resonanzraumlängen l_0 und l_r
4) Temperatur und Druck.

B) Auswertung.

Die Länge l_r des Resonanzraumes wird mit Hilfe eines Mikrometers gemessen, vgl. Fig.5.S17.Die Mikrometerablesung muß dazu aber geeicht werden. Man mißt zu dem Zweck nach Zusammenbau der Apparatur die Resonanzfrequenz und die zugehörige Mikrometerstellung des leeren Resonanzraumes und berechnet für diese Frequenz die Wellenlänge λ_g der Hohlrohrwellen im leeren Resonator. l_{ro} ist in unserem Falle gleich $\frac{\lambda_g}{2}$.

Der Wert von λ_g folgt aus folgenden Formeln:

$$\lambda_c = 1{,}640\ a \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$$\lambda_g = \frac{\lambda_o}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_c}\right)^2}} \qquad \text{(Gl. 10)}$$

Die benutzten Bezeichnungen wurden in Kap. II eingeführt.

Für die Schichtdicke b kann man in den Gleichungen nicht den Wert einsetzen, welcher der tatsächlichen Höhe der Substanzschicht in der Quarzschale entspricht. Es ist nämlich zu berücksichtigen, daß erstens der Durchmesser der Pulverschicht etwas kleiner als der Resonanzraumdurchmesser ist, und daß zweitens die Substanz nicht mehr direkt auf dem Boden des Meßraumes liegt, sondern durch die Verwendung der Quarzschale einen gewissen Abstand davon hat. Auf Grund der Feldverteilung im Resonator hat eine weiter im Raum liegende Schicht einen stärkeren Einfluß auf die Güte als eine direkt auf dem Boden liegende Schicht gleicher Dicke.

Eine Abschätzung der " effektiven " Schichtdicke erfolgte auf dem Wege, daß die Größe $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}$ der untersuchten Substanz zunächst ohne Verwendung einer Quarzschale nach der HORNER-schen Methode gemessen wurde. $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}$ ist durch Gl.4 , S. 12 , als Funktion von β_1 , β_o und k gegeben. β_1 hängt dabei nach Gl. 3 von b ab. Zur Lösung dieser transzendenten Gl. 3 wurde für die tg-Funktion folgende, für den in Frage kommenden Bereich gültige Näherung benutzt:

$$\operatorname{tg} x \approx \frac{x}{1 - \left(\frac{2x}{\pi}\right)^2}$$

Damit ergibt sich aus Gl. 3 (S.12):

$$\beta_1 \approx \frac{\pi}{2b} \cdot \sqrt{A - \frac{b}{A}}, \qquad \text{(Gl. 11)}$$

$$\text{mit } A = - \frac{\operatorname{tg} \beta_0 (l_r - b)}{\beta_0} .$$

Die weitere Rechnung ist an den hier speziell vorliegenden Fall gebunden: Die $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ -Werte der verwendeten lockeren Pulver liegen zwischen 1,2 und 2,5. Bei einem β_0-Wert von 1,361 cm^{-1}, wie er der verwendeten Frequenz entspricht, liegt β_1 dann in der Größenordnung von $\frac{\pi}{2}$, $\beta_1 = c \frac{\pi}{2}$. Damit ergibt sich aus Gl. 11 die Näherung

$$b \approx \sqrt[3]{\frac{\pi - \beta_0 l_r}{\frac{4\beta_0^2}{\pi} - c\beta_0}} . \qquad \text{(Gl. 12)}$$

Diese nur näherungsweise b-Bestimmung bedingt es, daß mit der verwendeten Meßmethode zunächst nur größenordnungsmäßig richtige Meßwerte erhalten werden, die durch eine Kontrollmessung bei Zimmertemperatur ohne Quarzschale korrigiert werden müssen. Die Genauigkeit der Relativmessungen wird durch diesen Umstand nicht beeinträchtigt.

Beim Einsetzen der gemessenen Resonanzlänge l_r in die Gleichungen ist zu berücksichtigen, daß bereits die leere Quarzschale auf l_r einen Einfluß hat. Die Größe dieses Einflusses läßt sich durch eine Leermessung bestimmen und l_r entsprechend korrigieren.

Beispiel einer Berechnung :

a) Meßwerte

Leerer Resonanzraum:

Mikrometerablesung 5,195 mm ($\longrightarrow l_{ro}$) } Meßraum in Resonanz
Frequenzmesserablesung 2,872

Potentiometerablesungen, die den Umkehrpunkten der Multiflexanzeige entsprechen (Linienbreitenbestimmung):

8 7,2	$86,5_8$	$87,2_5$	Die Differenz beträgt im Mittel 0,67
$86,5_5$	$87,2_5$	$86,5_8$	

Resonanzraum mit Quarzschale und undotiertem Zinkoxyd:

Mikrometerablesung 4,68 mm

Potentiometerablesungen:

84,0	84,0	84,1	Differenz 6,1
90,1	90,1	90,2	

Korrekturmessung für l_r:

Mikrometerablesung für leeren Resonator	5,195 mm
Mikrometerablesung für Resonator mit Quarzschale	4,930 mm
Differenz	0,265 mm

b) Ausrechnung

Aus der Frequenzmesserablesung[+] ergibt sich für die Klystronfrequenz:

$$f = 9753 \text{ MHz.}$$

Daraus ergibt sich die Klystronwellenlänge $\lambda_0 = 3{,}08$ cm.

Die Hohlrohrwellenlänge für den Resonator beträgt nach Gl. 9 und Gl. 10, S. 28

$$\lambda_g = 4{,}671 \text{ cm} .$$

$$l_{ro} = \frac{\lambda_g}{2} = 2{,}336 \text{ cm}$$

$$\beta_o = \frac{\pi}{l_{ro}} = 1{,}345 \text{ cm}^{-1} .$$

[+] Bezüglich der Eichung der Ablesung vgl. Seite 39 .

Eichung der Mikrometerablesung:

2,336 cm = l_{ro} (S.30)

0,520 cm = Mikrometerablesung für den leeren Resonator

1,816 cm = D Differenz, die zu späteren Mikrometerablesungen addiert werden muß, um l_r zu erhalten.

Berechnung von l_r:

0,468 cm	Mikrometerablesung für den substanzbeschickten Resonator
0,027 cm	Korrektur für die Quarzschale
0,495 cm	Korrigierte Mikrometerablesung

1,816 cm = D
+0,495 cm (kor. Mikrom.)
2,311 cm = l_r

Für b ergibt sich aus Gl. 12 der Näherungswert b = 0,38 cm.

$l_r - b = 1{,}93$ cm

$\beta_o(l_r - b) = 2{,}596$

$\operatorname{tg} \beta_o(l_r - b) = \operatorname{tg} 2{,}596 = \operatorname{tg} 148^o44' = - \operatorname{tg} 31^o16'$.

Logarithmisch ohne Nachschlagen des Zwischenwertes von A wird nach Gl. 11 für β_1 gefunden:

$\beta_1 = 1{,}64 \ \text{cm}^{-1}$

$\beta_1^2 = 2{,}70 \ \text{cm}^{-2}$.

Aus Gl. 2, Seite 10, ergibt sich mit a = 2,493 cm für k^2

$k^2 = 2{,}378 \ \text{cm}^{-2}$.

Nach Gl. 3 berechnet man

$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = 1{,}28$,

in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis vergleichender Absolutmessungen. Der oben angegebene b-Wert und damit der obige Wert für β_1 sind damit brauchbar.

Auswertung von Gl. 5:

$$p = \frac{\sin^2 \beta_o(l_r - b)}{\sin^2 \beta_1 b} = \frac{\sin^2 31^\circ 16'}{\sin^2 0{,}625} = \frac{\sin^2 31^\circ 16'}{\sin^2 35\ 48'} = 0{,}787;$$

$$q = \frac{\sin 2\beta_o(l_r - b)}{\beta_o} = - \frac{\sin 62^\circ 32'}{1{,}345} = - 0{,}660;$$

$$s = \frac{\sin 2\beta_1 b}{\beta_1} = \frac{\sin 71^\circ 36'}{1{,}644} = 0{,}576 .$$

Berechnung der Güte des leeren Resonators aus den Meßwerten mit Hilfe der Gl. 1, Seite 7:

Aus einer Eichmessung, vgl. Fig. 11, ergibt sich für die Frequenzdifferenz, die in dem hier verwendeten Frequenzbereich einer auf dem Meßpotentiometer abgelesenen Differenz entspricht:

0,1 Skalenteil .... 1,3 mHz.

Daraus folgt nach Gl. 1

$$\frac{1}{Q_{leer}} = \frac{1{,}3\ 0{,}67}{9750} = 8{,}94 \cdot 10^{-5}.$$

Mit diesem gemessenem Q-Wert läßt sich nach Gl. 7, Seite 14, die effektive Eindringtiefe d der Wandströme ermitteln, die zur Berechnung der Größe Q' (vgl. S. 14) aus Gl. 6 erforderlich ist:

$$d = \frac{a(\beta_o^2 + k^2)}{Q_o(k^2 + \frac{2a}{l_{ro}} \beta_o^2)} = 1{,}49_6 \cdot 10^{-4} \text{ cm};$$

Daraus folgt für Q' (Gl. 6, Seite 13, ohne das $tg\delta$-Glied):

$$Q' = \frac{3{,}87}{36{,}2} \cdot 10^5 \qquad \text{bzw.} \quad \frac{1}{Q'} = 9{,}35 \cdot 10^{-5} .$$

Zur $tg\delta$-Berechnung braucht man noch den gemessenen Q-Wert für den mit Substanz beschickten Resonanzraum, der aus den

meßwerten wiederum nach Gl. 1, Seite 7, gewonnen wird:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1,3 \cdot 6,1}{9750} = 81,4 \cdot 10^{-5} \quad ;$$

Für $tg\,\delta$ ergibt sich nach Gl. 8, Seite 14,:

$$tg\,\delta = \frac{3,87}{0,145}\left(\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q'}\right) = 26,7 \cdot (81,4 - 9,35) \cdot 10^{-5} = 1,92 \cdot 10^{-2}$$

Daraus erhält man schließlich für die spezifische Leitfähigkeit :

$$\sigma = \omega \cdot \varepsilon \cdot tg\,\delta = \omega \cdot \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot 36\pi \cdot 10^9}\, tg\,\delta = 9,75 \cdot 1,21 \cdot \frac{1}{18} \cdot tg\,\delta$$

$$= 1,26 \cdot 10^{-2}\,\Omega^{-1}\,m^{-1}.$$

mit $\varepsilon = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}\,[Farad \cdot m^{-1}]$

Fehlerrechnung:

Der Fehlerrechnung wurden die Werte zugrunde gelegt, die in obigem Rechenbeispiel angegeben wurden.

Für die Linienbreitenbestimmung, die mit Hilfe der Potentiometerablesung durchgeführt wurde, folgt:

x(Skt.)	δx	$(\delta x)^2$
0,65	- 0,01	$1 \cdot 10^{-4}$
0,67	+ 0,01	$1 \cdot 10^{-4}$
0,67	+ 0,01	$1 \cdot 10^{-4}$
$\bar{x} = 0,663$		$3 \cdot 10^{-4} = \sum (\delta x)^2$

$$\Delta x = \pm\sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-4}}{6}} = \pm 7 \cdot 10^{-3}\ Skt = \pm 5 \cdot 10^{-2}\ mHz\ .$$

Δx ist der mittlere Absolutfehler der Messung. Die angegebene Absolutgenauigkeit ist nur bei hoher Güte des Resonators und dementsprechend scharfe Maxima der Multiflexanzeige erreichbar, also nur bei leerem Resonator. Mit der Probe im Resonator vergrößert sich der Absolutfehler im Mittel auf

$$\Delta x' = \pm 5 \cdot 10^{-2}\ Skt = \pm 0,6\ mHz\ .$$

Für die Güte (bzw. für ihren Reziprokwert, der weiter unten in die Gleichungen eingeht) ergibt sich als mittlerer Absolutfehler

für $\frac{1}{Q_o}$ (leerer Resonator) $\quad \Delta\frac{1}{Q_o} = \frac{d\frac{1}{Q_o}}{dx}\Delta x = \pm 5\cdot 10^{-6}$;

für $\frac{1}{Q}$ (Resonator mit Probe) $\quad \Delta\frac{1}{Q} = \pm 4\cdot 10^{-5}$.

Daraus folgt als mittlerer Relativfehler

$$\frac{\Delta Q_o}{Q_o} = \pm 5{,}5\% \text{ ;}$$

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \pm 5{,}2\% \text{ .}$$

Beim Resonator mit Probe ist zwar der Absolutfehler der Linienbreitenmessung größer als beim leeren Meßraum, doch wird wegen der verschiedenen Linienbreiten in beiden Fällen etwa die gleiche Relativgenauigkeit erhalten.

Für $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}$ errechnet sich:

$$\Delta\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = \frac{d\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}}{d\beta_1}\Delta\beta_1 = \frac{2\,\beta_1}{\beta_1^2 + k^2} = \pm 4{,}6\cdot 10^{-2};$$

$$\frac{\Delta\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}}{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}} = \pm 4\%;$$

mit

$$\Delta\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{\partial\beta_1}{\partial b}\Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial\beta_1}{\partial A}\Delta A\right)^2}$$

$$\frac{\partial\beta_1}{\partial b} = -\frac{\pi}{2b^2}\cdot\sqrt{1-\frac{b}{A}} + \frac{\pi}{4b\cdot A\cdot\sqrt{1-\frac{b}{A}}} = 5{,}9.$$

$$\Delta b = \pm 1\ 10^{-2}\ \text{cm}.$$

$$\Delta A = \pm 9\ 10^{-4}\ \text{cm}.$$

$$\Delta\beta_1 = \pm 6\ 10^{-2}\ \text{cm}^{-1};$$

dabei sind l_{ro} und a und damit β_o und k als Konstante behandelt.

Für $\Delta tg\delta$ ergibt sich:

$$\Delta tg\delta = \pm\sqrt{\left(\frac{\partial tg\delta}{\partial b}\Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial tg\delta}{\partial x}\Delta x\right)^2}$$

$$\frac{\partial tg\delta}{\partial b} = \left\{\frac{\partial \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}}{\partial b}\left[2(l_r - b) - q\right] - 2\,\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon} - \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon}\cdot\frac{\partial q}{\partial b}\right\}\left(\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q'}\right)$$

$$- \frac{\partial \frac{1}{Q'}}{\partial b}\cdot\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\left[2(l_r - b) - q\right];$$

$$\frac{\partial tg\delta}{\partial x} = \frac{\partial \frac{1}{Q}}{\partial x}\cdot\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\left[2(l_r - b) - q\right].$$

Zur Lösung braucht man folgende Beziehungen:

$$\frac{\partial \frac{1}{Q'}}{\partial b} = \frac{2\,\beta_1}{\beta_1^2 + k^2}\cdot\frac{\partial \beta_1}{\partial b}\cdot\frac{N}{Z} + \frac{d}{a\cdot Z\cdot(\beta_1^2 + k^2)}\cdot\left\{k^2\cdot\left[(2b - s)\frac{\partial p}{\partial b} + 2p\right.\right.$$

$$\left. - p\cdot\frac{\partial s}{\partial b} - 2 - \frac{\partial q}{\partial b}\right] + 4\cdot a\cdot\beta_1\cdot p\cdot\frac{\partial \beta_1}{\partial b} + 2\cdot a\cdot\beta_1^2\,\frac{\partial p}{\partial b}\Big\}$$

$$- \frac{N}{Z^2}\cdot\left\{\frac{\partial p}{\partial b}(2b - s) + 2b - p\frac{\partial s}{\partial b} + \frac{\partial \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon}}{\partial \beta_1}\cdot\frac{\partial \beta_1}{\partial b}\cdot\left[2(l_r - b) - q\right]\right.$$

$$\left. + \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon}\left(2 - \frac{\partial q}{\partial b}\right)\right\}$$

Darin bedeutet Z den Zähler von Gl. 6, Seite 13, N den Nenner dieser Gleichung ohne das $tg\delta$ -Glied, also den Nenner der Gleichung für Q'.

Weitere Beziehungen zur Lösung der Gleichung für $\Delta tg\delta$:

$$\frac{\partial s}{\partial b} = \frac{\partial}{\partial b}\cdot\left(\frac{\sin^2\beta_1 b}{\beta_1}\right) = \frac{1}{\beta_1}\,(2\,\beta_1 + 2\,b\,\frac{\partial \beta_1}{\partial b})\cos\beta_1 b - \frac{\partial \beta_1}{\partial b}\cdot\frac{1}{\beta_1}\sin 2\beta_1 b$$

$$= 6{,}9$$

$$\frac{\partial q}{\partial b} = \frac{\partial}{\partial b}\left[\frac{1}{B_o}\cdot \sin 2\cdot \beta_o(l_r - b)\right] = 0{,}9;$$

$$\frac{\partial p}{\partial b} = \frac{\partial}{\partial b}\left\{\frac{\sin^2 \beta\,(l-b)}{\sin B_1\, b}\right\} = 12;$$

$$\frac{\partial \frac{f_o}{f}}{\partial B_1} = 0{,}5 .$$

Die weiteren Werte entnimmt man dem Rechenbeispiel.
Damit folgt schließlich:

$$\Delta \mathrm{tg}\,\delta = \pm 1{,}2 \cdot 10^{-3};$$

$$\frac{\Delta \mathrm{tg}\,\delta}{\mathrm{tg}\,\delta} = \pm 6{,}2 \cdot 10^{-2} = \pm 6{,}2\% .$$

Bei sehr stark den Resonator dämpfenden und auch bei sehr schwach dämpfenden Proben wird die Meßgenauigkeit geringer sein als in dem hier berechneten Beispiel. Es interessierte in diesem Zusammenhang die Frage, ob bei sehr starker Dämpfung, also sehr flacher und breiter Resonanzlinie, das Ergebnis dadurch verfälscht werden könnte, daß bei der benutzten Methode der Linienbreitenbestimmung eventuell die Abhängigkeit der Klystron-Sendestärke von der Reflektorspannung eine Rolle zu spielen beginnt (vgl. Fig, 10, Seite 25). Es wurden Messungen an Polystyrol durchgeführt, einem der besten Isolatorstoffe, die man kennt. Polystyrol nimmt keine Luftfeuchtigkeit auf und sollte deshalb ohne besondere Vorbehandlung gut reproduzierbare Ergebnisse liefern.

Die Meßergebnisse bei verschiedenen Schichtdicken lauten:

b = 0,210 mm	Kaum feststellbare Dämpfung	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2,5;\ tg\delta = 3,5 \cdot 10^{-4}$
b = 0,287 mm	Grenzen des optimalen	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2,4_2;\ tg\delta = 2,8 \cdot 10^{-4}$
b = 0,445 mm	Dämpfungsbereiches	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2,4_3;\ tg\delta = 2,9 \cdot 10^{-4}$
b = 0,495 mm	Sehr starke Dämpfung	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2,6;\ tg\delta = 6,5 \cdot 10^{-4}$

Literaturwerte (41): $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2,4 - 2,6$; $tg\,\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ (bei 10^6 Hz).

Man sieht, wie empfindlich der Meßraum auf Veränderung der Größe b anspricht. Die Ergebnisse für zu geringe und zu starke Dämpfung fallen heraus, besonders liegt der Wert zu hoch, der bei zu großer Schichtdicke bestimmt wurde. —— Der H_{01n}-Resonator ist hiernach auch zur Untersuchung extrem schlecht leitender Materialien geeignet. Eine untere Grenze für die noch meßbaren Leitfähigkeiten läßt sich nicht angeben, während nach den Messungen an Zinkoxyd eine obere Grenze bei etwa $1\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ gegeben ist. Für höhere Leitfähigkeiten wird die Bestimmung der dann sehr kleinen optimalen Schichtdicke b sehr ungenau. ——

Schließlich sei noch auf eine Eichung des benutzten Frequenzmessers eingegangen (Hewlett-Packard Mod. X 530 A), die nach einer Reparatur des Gerätes notwendig geworden war (Fig. 11). Eine Eichung wurde mit Hilfe einer Elektronenresonanzapparatur durchgeführt, die von den Herren Dr. J. VOITLÄNDER, Dr. G. SCHIMITSCHEK, Dipl.-Phys. G. SCHMID, Dipl.-Phys. M. MÜSSBAUM und E. HANTSCHE hier im Institut aufgebaut worden war.

Im Resonanzraum befindet sich für diese Messung ein Körnchen des Radikals α,α'-Dipikryl-Phenylhydrazin, und zwar im Bereich des H-Feld-Maximums der Mikrowellen, also im Zentrum des Resonators (vgl. Fig. 3, S.8). Der ganze Meßraum befindet sich in einem starken Magnetfeld H. Bei einem bestimmten Verhältnis der Größen H und ν_K (Klystronfrequenz) erfolgen Energie-Resonanzübergänge des ungepaarten Radikalelektrons (Elektronenresonanz). Die im Resonanzfall verstärkte Energieaufnahme des Radikals macht sich in verstärkter Dämpfung des Resonators bemerkbar.

Es gilt die Beziehung:

$$\nu_K = \frac{\mu}{h}\, g\, H = 1,400 \cdot 10^6 \cdot 2,0023 \cdot H = 2,803 \cdot 10^6 \cdot H$$

μ ist das magnetische Moment des Elektrons (Bohrsches Magneton).
H wird in Oersted angegeben.

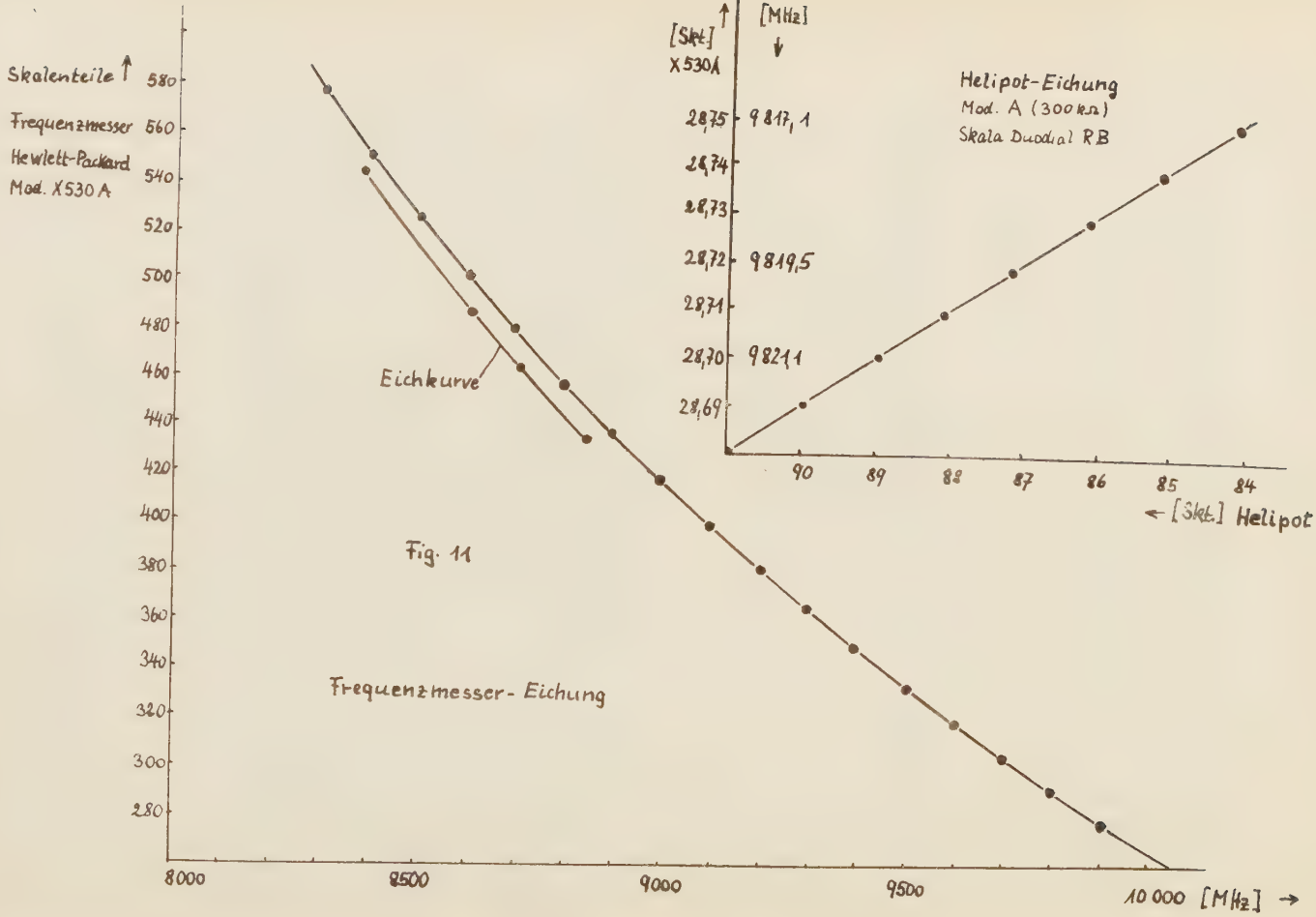


Fig. 11

Frequenzmesser- Eichung

Analog kann man Protonenresonanz erzeugen, jedoch liegt hier bei gleicher Magnetfeldstärke H die Resonanzfrequenz ν_p wesentlich niedriger als bei der Elektronenresonanz. Dieses läßt sich zur Bestimmung von H ausnutzen. Man führt mit Hilfe eines Protonenresonanzgerätes neben der oben genannten Elektronenresonanzmessung gleichzeitig eine Protonenresonanzmessung aus, bei gleicher Feldstärke d. ν_p, die Protonenresonanzfrequenz, ließ sich im vorliegenden Falle sehr genau mit Hilfe eines Schomandel-Frequenzmessers FD1 messen.

Es gilt

$$\nu_p = \frac{\mu_o}{h} \cdot g \cdot H = 4{,}2568 \cdot 10^3 \; H$$

$$g = 5{,}58540$$

$$\mu_o = 5{,}0493 \cdot 10^{-24} \text{ erg/Oersted}$$

$$h = 6{,}6252 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}.$$

Meßergebnisse (vgl. Fig. 11):

Ablesung des Mikrowellenfrequenzmessers	Ergebnis der Eichung	Differenz
$8{,}9062\ 10^9$ Hz	$8{,}84438\ 10^9$ Hz	+ 0,7 %
$8{,}7665\ 10^9$ Hz	$8{,}71122\ 10^9$ Hz	+ 0,65 %
$8{,}6665\ 10^9$ Hz	$8{,}60554\ 10^9$ Hz	+ 0,7 %
$8{,}4217\ 10^9$ Hz	$8{,}38213\ 10^9$ Hz	+ 0,5 %

Die Prozentangaben beziehen sich auf Mikrowellen-Frequenzmesserablesung = 100 %.

V. Meßergebnisse.

Um die Brauchbarkeit der Apparatur zu prüfen, wurden Messungen an einigen Oxyden durchgeführt, deren Verhalten schon früher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen war und die sich deshalb als Testsubstanzen besonders zu eignen schienen: Dotiertes und undotiertes Zinkoxyd und Nickeloxyd. Darüber hinaus wurden auch Versuche mit Aluminiumoxyd durchgeführt.

Zur Diskussion der dabei erhaltenen, zum Teil unerwarteten Meßergebnisse sei zunächst auf die Tatsachen eingegangen, die bisher über die Halbleitereigenschaften der verwendeten Oxyde bekannt sind.

A) Halbleitermodelle für Zinkoxyd und Nickeloxyd.

a) Zinkoxyd

Zinkoxyd ist ein Elektronenüberschußleiter (n-Leiter) mit Sauerstoffunterschuß. Der Sauerstoffunterschuß hat Fehlstellen im Gitter (hexagonales Wurtzitgitter) mit Donatorwirkung zur Folge. Über die Art der Fehlstellen bestehen unterschiedliche Auffassungen.

1) Nach dem Modell von C. WAGNER und H. v. BAUMBACH (9) ist die Nichtstöchiometrie des Zinkoxyds dadurch bedingt, daß überschüssiges Zn sich auf Zwischengitterplätzen des normalen Zinkoxydgitters befindet. Günstige Zwischengitterplätze stehen zur Verfügung, da im regulären Gitter nur die Hälfte der vorhandenen tetraedrischen Sauerstofflücken vom Zink besetzt ist.

In diesem Modell schreibt R.H. MILLER (10) die hohe Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen der Einfach-Ionisierung isolierter Zwischengitterzinkatome zu, während die niedrigeren Werte der Aktivierungsenergie bei tieferen Temperaturen als Hinweis auf die Ionisierung von benachbarten, in Wechselwirkung befindlichen Zwischengitterzinkatomen gedeutet wird.

2) Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Lumineszenz und elektrischer Leitfähigkeit weisen auf Sauerstofflücken im Zinkoxydgitter hin, die mit zwei Elektronen besetzt sind und so als Donatoren wirken (11). Diese Art von Donatoren wäre danach möglicherweise wesentlich für die Überschußleitung des Zinkoxyds verantwortlich. Gestützt wird diese Ansicht durch die Beobachtung, daß bei Sauerstoffbehandlung neben einer Verkleinerung der Elektronenkonzentration im Leitungsband meistens eine Erhöhung der Hallbeweglichkeit erfolgt, was nur durch Störstellenvernichtung gedeutet werden kann. Diese Störstellenvernichtung wäre leicht erklärbar durch die Annahme eines Sauerstoffeinbaues in vorhandene Sauerstofflücken. In die gleiche Richtung weisen auch Untersuchungen über die Auswirkung eines Einbaues von Kupfer in Zinkoxydeinkristalle (12).

3) F. STÖCKMANN erklärt ein Leitfähigkeitsmaximum bei mittleren Temperaturen durch die Annahme einer Wechselwirkung zwischen beiden Donatorenarten (13). Untersuchungen von E. HARRISON über die Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit undotierten Zinkoxyds weisen überhaupt darauf hin, daß bei Annahme eines einfachen Halbleitermodelles das Temperaturverhalten der gemessenen Größen nicht erklärt werden kann und daß eine ganze Reihe unbekannter Donatorenniveaus anzunehmen ist. -

Übersichtlicher werden die Verhältnisse erst dann, wenn man durch Dotierung eine definierte Donatorenart in so großer Konzentration vorgibt, daß die ursprünglich vorhandenen Donatorenkonzentrationen um mindestens eine Größenordnung übertroffen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden Dotierungen des Zinkoxyds mit Aluminiumoxyd und mit Lithiumoxyd vorgenommen. Einbau der höherwertigen Al-Ionen in das Gitter bedeutet Einbau von Donatoren, also Erhöhung der Leitfähigkeit; umgekehrt wirkt das Lithium als leitfähigkeitserniedrigender Akzeptor.

Hohe Aluminiumdotierungen führen zur Ausbildung einer Spinellphase (14), welche die erreichten Leitfähigkeitserhöhungen wieder kompensiert (15). Dieser Dotierungsgrad wurde in vorliegender Arbeit nicht erreicht. Hoher Lithiumgehalt (mehr als 1 Mol-%) bewirkt ein Umschlagen der n-Leitung des Zinkoxyds in eine p-Leitung in einem Teilbereich der in vorliegender Arbeit angewendeten Drucke und Temperaturen (16). Auf diesen Punkt soll weiter unten im Zusammenhang mit Fragen der Chemisorption näher eingegangen werden. Die Dotierung mit etwa 1 Mol-% Li_2O ist auch dadurch ausgezeichnet, daß in der Reihe der lithiumdotierten Zinkoxyde an diesem Punkt ein ausgesprochenes Minimum der Leitfähigkeit auftritt.

b) Nickeloxyd

Im Gegensatz zum Zinkoxyd hat Nickeloxyd im allgemeinen einen stöchiometrischen Überschuß an Sauerstoff und ist ein p-Leiter (17). S. van HOUTEN (18) berechnete ein Energiediagramm für die Elektronen im Nickeloxyd. Er ging aus von der Ionisationsenergie der freien Ionen, addierte das Madelungpotential, berücksichtigte die Gitterpolarisation nach der Methode von N.F. MOTT und M.J. LITTLETON (19) sowie die Kristallfeldstabilisation, die aus der Aufspaltung der entarteten Energieniveaus im Kristallfeld folgt, und gelangte zu folgendem Energiediagramm:

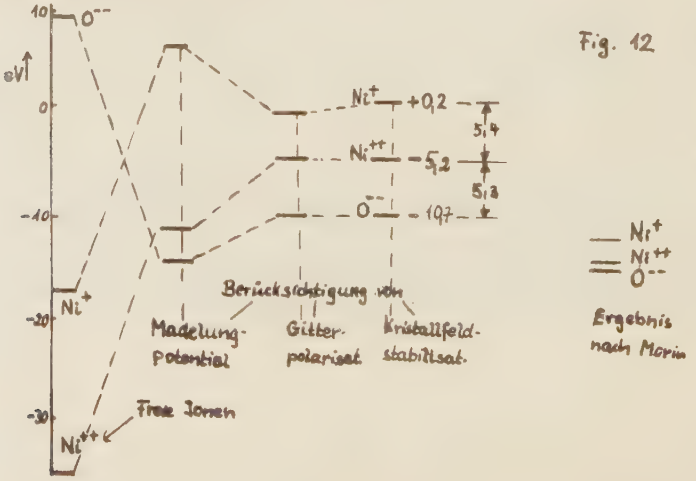


Fig. 12

Er folgerte, daß zur Leitfähigkeit ausschließlich der Übergang $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ beiträgt und daß eine Beteiligung des Sauerstoffvalenzbandes am Leitungsmechanismus (Defektelektronen im Sauerstoffvalenzband, $O^{-} \rightleftharpoons O^{--}$ -Übergänge) nicht zu erwarten ist, da dieses in seiner Energieskala so weit unter den Ni-Energieniveaus liegt, daß es voll besetzt sein sollte. Der Sauerstoffüberschuß wird demzufolge also als O^{--} in das Gitter eingebaut und durch Ni^{3+} kompensiert.

Dieses Ergebnis steht nicht in Einklang mit den von F.J. MORIN (20) und von E.G. SCHLOSSER (21) angegebenen Resultaten.

Nach der MORINschen Rechnung liegt das O^{--}-Niveau nur so wenig unter dem Ni^{2+}-Niveau, daß mit einer erheblichen Defektelektronenkonzentration im Sauerstoffvalenzband gerechnet werden müßte. Die Arbeit von E.SCHLOSSER setzt ebenfalls die Möglichkeit der von F.MORIN angegebenen Defektleitung im Sauerstoffband voraus. S.van HOUTEN weist jedoch nach, daß das MORINsche Ergebnis auf einigen nicht zulässigen Vereinfachungen in der Berechnung der Energieterme beruht. —

Das Maß des Sauerstoffüberschusses hängt stark von den Herstellungsbedingungen des Nickeloxyds ab. Nach Untersuchungen von H.GOSSEL (22) ist diese Unstöchiometrie vorwiegend eine Eigenschaft der oberflächennahen Bezirke.

Zusatz von Galliumoxyd zum Nickeloxyd bewirkt eine Erniedrigung der Leitfähigkeit, da das höherwertige Gallium als Donator wirkt und Defektelektronen kompensiert. E.G.SCHLOSSER fand, daß die bei derartigen Zusätzen erreichte Donatorenkonzentration jedoch um den Faktor 10^{-4} bis 10^{-5} kleiner ist als die Dotierung (11). In der gleichen Arbeit wird aus Thermospannungsmessungen geschlossen, daß bei höherer Galliumdotierung als 0,6 Mol-% das Nickeloxyd n-leitend wird. Dabei wird jedoch eine Sauerstoffdruckabhängigkeit wie beim undotierten oder schwach mit Gallium dotiertem, noch p-leitenden Nickeloxyd gefunden.

B) Chemisorption

Nach den heute gültigen Vorstellungen über Chemisorption und damit über heterogene Katalyse besteht zwischen adsorbierten Molekülen und Adsorbens (bzw. Katalysator) ein Ladungsaustausch (23). Das aus der Gasphase auf die Festkörperoberfläche auftreffende Molekül wird dort vermutlich zunächst physikalisch adsorbiert (van der Waals-Kräfte). In einem weiteren Schritt erst erfolgt der Ladungsaustausch und damit die Chemisorption. Man darf folgenden Potentialverlauf für diese Vorgänge annehmen:

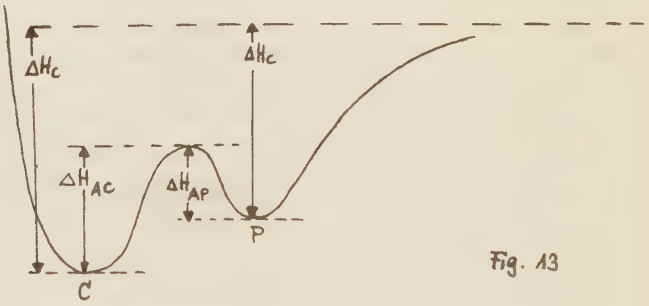


Fig. 13

Um aus dem Zustand der physikalischen Adsorption P in den Zustand der Chemisorption C zu kommen, bedarf es einer gewissen Aktivierungsenergie ΔH_{AP}. E. MOLLWO schloß aus seinen Untersuchungen (24), daß nur ein Teil des an Zinkoxyd adsorbierten Sauerstoffs chemisorbiert wird, ein großer Teil scheint in physikalisch adsorbierter Form vorzuliegen. L.E. ROBERTS und J.S. ANDERSON (25) fanden, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr rasch Sauerstoff an UO_2 chemisorbiert wird und daß dabei

Urandioxyd

die

Zahl der angelagerten O_2-Moleküle das Anderthalbfache der unter gleichen Bedingungen gebundenen Zahl von Stickstoffmolekeln beträgt. Sie schlossen daraus, daß a) der Sauerstoff bei der Chemisorption dissoziiert (vgl. unten), und daß b) für diese Dissoziation und damit für den Übergang $P \longrightarrow C$ keine nennenswerte Aktivierungsenergie ΔH_{AP} aufgewendet werden muß.

Die Größe der Aktivierungsenergie ΔH_{AP} und die Tiefe der Potentialmulden C und P hängen sicher von einer ganzen Reihe von Faktoren ab. Einmal von der Art des Gases: Z.B. davon, ob die Gasmolekeln bevorzugt Elektronen aufnehmen (Akzeptorgas, zum Beispiel Sauerstoff) oder abgeben (Donatorgas, zum Beispiel Kohlenmonoxyd). Dann von der Art des Festkörpers: Ob z.B. ein Elektronenüberschußhalbleiter oder ein Elektronenmangelhalbleiter vorliegt, und welche Oberflächenstruktur gegeben ist. Offenbar sind bestimmte kristallographische Lagen für diese Vorgänge ausgezeichnet. (23). An Einkristallen konnte man nachweisen, daß verschiedene Kristallflächen verschiedene Aktivitäten haben können (26), auch konnte eine besondere Aktivität von Halbkristallagen wahrscheinlich gemacht werden (27).

Kinetische Untersuchungen über die Adsorption und Desorption von Sauerstoff an einer Reihe von p-leitenden Oxyden, vor allem am Nickeloxyd, führten nach T.S. GRAY und P.W. DARBY (28) zu dem Ergebnis, daß sowohl Reaktionen erster als auch zweiter Ordnung beteiligt sind, daß schließlich auch die ELOVICH-Beziehung (29) Teile des Reaktionsverlaufes richtig wiedergibt. Die relative Bedeutung der Reaktionstypen ist stark von der Struktur des Oxyds, der Temperatur und dem Druck abhängig.

Die gleichen Autoren halten es für sehr wahrscheinlich, daß bei der Chemisorption von Sauerstoff nicht O_2^- oder O^{--}-Ionen, sondern O^--Ionen im ersten Schritt der Reaktion entstenen, da nur das O^--Ion exotherm gebildet werden kann. O^{--}-Ionen sind nur

in starken elektrischen Feldern stabil, es ist anzunehmen, daß sie erst im Laufe des Einbaues in das Gitter gebildet werden. -

Setzt man eine z.B. durch Ausheizen im Hochvakuum teilweise von chemisorbiertem Sauerstoff befreite Zinkoxydoberfläche einer Sauerstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur aus, so erfolgt rasch die Chemisorption des Gases (Leitfähigkeitsänderung). Ein echtes Gleichgewicht stellt sich bei dieser Temperatur allerdings noch nicht ein. Der chemisorbierte Sauerstoff ist so fest gebunden, daß er selbst im Hochvakuum, auch bei Temperaturen von mehr als 100° C, nur unmeßbar langsam wieder desorbiert wird. Erst ab 400° bis 450° C ist die Gleichgewichtseinstellung an der Oberfläche genügend rasch. Beim Nickeloxyd liegt diese Temperaturgrenze noch etwas höher, bei etwa 600° C. Als Faustregel wird angegeben, daß für eine rasche Oberflächengleichgewichtseinstellung eine Temperatur $T = 0{,}25\ T_s[°C]$ erforderlich sei (T_s = Schmelztemperatur) (30). Über diesem Punkt liegt dann noch die Temperatur, von der ab der Störstellenhaushalt der gesamten Halbleiterinnenphase sich ins rasche Gleichgewicht mit der umgebenden Gasatmosphäre setzt. Sie wurde z.B. für das System ZnO/O_2 von J. RUDOLPH zu 580° C bestimmt (16). Sie liegt im allgemeinen, je nach dem Oxyd, in dem Temperaturgebiet zwischen 500° C und 800° C.

Auf dieser Wechselwirkung des gesamten Störstellenhaushalts mit der Gasphase beruht das im vorigen Abschnitt dargelegte, letztlich durch die Nichtstöchiometrie (Sauerstoffüberschuß oder -Unterschuß) diktierte Halbleiterverhalten des Zinkoxyds und des Nickeloxyds überhaupt.

Den bei der Reaktion Oxyd/Gas ablaufenden Vorgang kann man im Falle des Systems ZnO/O_2 schematisch folgendermaßen formulieren:

a) $Zn^{++} + O^{--} \rightleftharpoons Zn^{+} + e^{-} + \frac{1}{2}O_{2\,(Gas)}$

oder b) $Zn^{++} + O^{--} \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e^- + \frac{1}{2}O_{2\,(Gas)}$

Für den Gleichgewichtszustand erhält man nach dem Massenwirkungsgesetz folgende Gleichungen:

a') $[Zn^+] \cdot [e^-] \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} = \text{const.}$

b') $[Zn^{++}] \cdot [e^-]^2 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} = \text{const.}$

mit $[e^-] = [Zn^+]$ bzw. $[e^-] = 2[Zn^{++}]$ und der Proportionalität von $[e^-]$ und Leitfähigkeit σ folgt

a'') $\sigma \sim p^{-\frac{1}{4}}$

b'') $\sigma \sim p^{-\frac{1}{6}}$.

Hiernach hängt also bei Temperaturen, in denen sich dieses Gleichgewicht einstellen kann, die Leitfähigkeit des Zinkoxyds vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Gasatmosphäre in charakteristischer Weise ab. Experimentell wurden für die Gleichung $\sigma \sim p^{-\frac{1}{m}}$ m-Werte zwischen 3,6 und 5,5 gefunden. (11)

Für Nickeloxyd, also einen p-Leiter, kann man formulieren:

c) $\frac{1}{2}O_2 + Ni^{2+} \rightleftharpoons O^- + (Ni^{3+})^{\oplus}$

d) $\frac{1}{2}O_2 + 2Ni^{2+} \rightleftharpoons O^{--} + 2(Ni^{3+})^{\oplus}$

Nach d) ergibt sich in Übereinstimmung mit dem Experiment:

$[O^{--}] \cdot [(Ni^{3+})^{\oplus}]^2 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} = \text{const.}$

Kohlenmonoxyd wirkt im Gegensatz zu Sauerstoff als Donator:

$CO \rightleftharpoons CO^+ + e^-$

Eine experimentell reproduzierbare Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Kohlenmonoxyddruck läßt sich nur schwer erhalten, da bei den zur Gleichgewichtseinstellung erforderlichen hohen Temperaturen fast immer irreversible Reduktionsvorgänge stattfinden. ——

In Temperaturgebieten nun, in denen diese Vorgänge des Ladungsaustausches bei der Chemisorption auf die Oberfläche des Halbleiters beschränkt sind und noch nicht die ganze Halbleiterphase sich durch genügend rasche Ionendiffusion mit ihrem Störstellengehalt ins Gleichgewicht mit der umgebenden Gasatmosphäre setzen kann, spielt die Ausbildung einer Raumladungsrandschicht eine maßgebliche Rolle: Die durch die chemisorbierten Molekeln gebildete positive oder negative Oberflächenladung wird durch eine Raumladung entgegengesetzten Vorzeichens im Halbleiter kompensiert.

Diese Tatsache ist insofern von großer Bedeutung, als sehr viele heterogen katalysierte Reaktionen sich in diesem Temperaturbereich abspielen. Durch die gebildete Raumladungsrandschicht wird nun aber das Halbleiterinnere in starkem Maße von der Oberfläche abgeschirmt. Für die Katalyse ist dadurch jetzt nicht mehr direkt das Halbleiterinnere maßgebend, das in seinem physikalischen Verhalten oft gut bekannt ist, sondern die Randschicht mit ihren besonderen, schwerer zu untersuchenden Eigenschaften. T.T. WOLKENSTEIN (42) spricht in diesem Zusammenhang von einer „quasiisolierten" Oberfläche. Auf die Bedeutung der entwickelten Meßmethode gerade im Hinblick auf diese Schwierigkeit soll weiter unten noch eingegangen werden.

Eine Veranschaulichung der Verhältnisse an der Halbleiteroberfläche sei mit Hilfe des Bändermodells versucht. Es sei als Beispiel ein Überschußhalbleiter gewählt mit einem Donatorterm, der um den kleinen Energieabstand δ (einige kT, auf jeden Fall kleiner als der halbe Bandabstand ΔE) unter dem Leitungsband liegt. Die Donatorendichte sei N_D. An der Ober-

fläche gebe es Oberflächenterme, verursacht durch adsorbierte Moleküle, deren Energie um den Betrag χ_0 über dem Valenzband liegt. Ist der Abstand von der Leitungsbandunterkante zum Oberflächenterm wesentlich größer als zum Donatorterm, so werden die Oberflächenterme mit Elektronen besetzt und es bildet sich eine negative Oberfläche aus. Das gebildete Oberflächenpotential sei V_o . Das Potential in der Randschicht ist eine Funktion des Abstandes x von der Oberfläche, V(x), die sich bei Kenntnis der Raumladungsdichte in der Randschicht berechnen läßt. (31). Die Potentialverhältnisse an der Oberfläche bewirken so eine Verschiebung der Energieniveaus des Halbleiters in der Randschicht, die sich im Bändermodell folgendermaßen darstellen läßt:

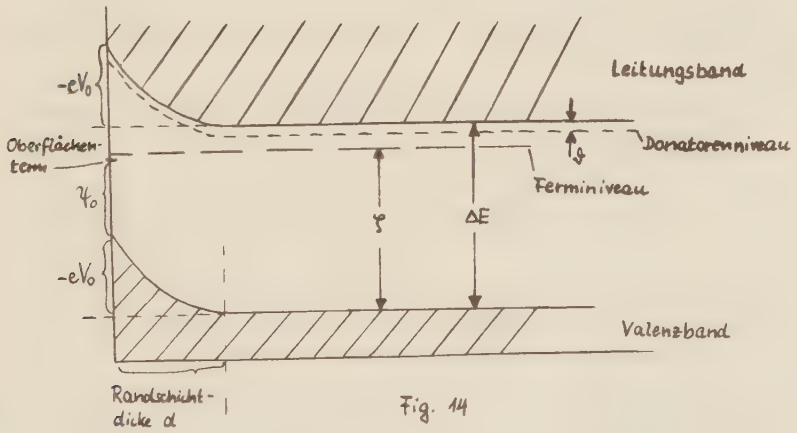


Fig. 14

Ein Gleichgewichtszustand wird dann erreicht, wenn der Energieabstand des Oberflächenterms vom Ferminiveau kleiner als kT ist.

Unter den oben angegebenen Bedingungen und der zusätzlichen Voraussetzung, daß alle Donatoren ihr Elektron abgegeben haben,

läßt sich die Randschichtdicke d berechnen nach der Gleichung

(Gl. 13) $$d = \sqrt{- V_o \cdot \frac{2 \varepsilon \varepsilon_o}{e N_D}}$$

e = Elementarladung
$e N_D$ = Raumladungsdichte

Es seien folgende Zahlenannahmen gemacht, die den in der Praxis vorkommenden Größenordnungen entsprechen:
$\varepsilon = 9$, also $\frac{\varepsilon \varepsilon_o}{e} = 5 \cdot 10^8 \ V^{-1} \ m^{-1}$; $N_D = 10^{24} \ m^{-3}$; $\frac{kT}{e} = \frac{1}{40} \ e \ V$;
Die Dichte der Oberflächenterme sei $10^{16} \ m^{-2}$; daraus folgt (Vgl. (31)) V_o und man erhält für d den Wert

$$d = 2 \cdot 10^{-8} \ m \ ; \qquad \text{(Gl. 13 a.)}$$

das entspricht etwa 63 Atomabständen. Dieser Wert trifft nach Literaturangaben größenordnungsmäßig auch für die Dicke der Randschicht bei Zinkoxyd unter einem Sauerstoffdruck von einigen hundert Torr zu. (11).

Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch auf eine Untersuchung von J. RUDOLPH eingegangen, die für die Deutung eines unserer Meßergebnisse wichtig ist (16).

Unter den oxydischen Halbleitern kann man auf Grund ihres Verhaltens drei Hauptgruppen unterscheiden:

1. Reduktionshalbleiter, wie z.B. Zinkoxyd, bei denen leicht ein Sauerstoffausbau aus dem Kristall erreicht werden kann und die deshalb Elektronenüberschußhalbleiter sind.

2. Oxydationshalbliteter, wie Nickeloxyd, die infolge der Neigung ihrer Kationen zur Bildung höherwertiger Ionen überschüssigen Sauerstoff aufnehmen können und damit p-Leitung zeigen.

3. Superoxydationshalbleiter wie die Erdalkalioxyde, in die trotz der begrenzten Valenz der Erdalkaliionen Sauerstoff über die Stöchiometrie hinaus eingebaut werden kann und die

daher ebenfalls in Gegenwart von Sauerstoff eine erhöhte Leitfähigkeit mit den charakteristischen Merkmalen einer p-Leitung aufweisen.

J. RUDOLPH wies nach, daß auch andere Oxyde als die der Erdalkalien befähigt sind, trotz festgelegter Kationenvalenz überschüssigen Sauerstoff ins Gitter aufzunehmen (Ausbildung einer p-Leitung), obwohl von diesen Oxyden die Existenz von Peroxyden bisher nicht bekannt ist. Zinkoxyd ist eines der Beispiele dafür. Allerdings ist diese Aussage an reinem Zinkoxyd nicht prüfbar; es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß zum Nachweis höhere Sauerstoffdrucke nötig sind, als sie bisher angewendet werden konnten.

Folgende Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isotherme wird von J. RUDOLPH angegeben:

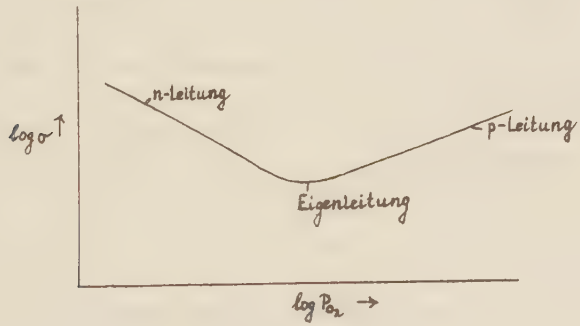


Fig. 15

Vorausgesetzt sind so hohe Temperaturen, daß die ganze Halbleiterphase im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre steht.

Mit zunehmendem Sauerstoffdruck nimmt die n-Leitung ab bis zu dem Druck, bei dem alle Donatoren durch den Akzeptor Sauerstoff vernichtet sind: Eigenleitungsbereich. Stimmt die

Annahme von J. RUDOLPH, dann müßte bei weiterer Steigerung des Sauerstoffdrucks sich ein p-Leitungsbereich anschließen.

Dotiert man nun den n-Leiter mit niederwertigen Kationen, z.B. Zinkoxyd mit Lithiumoxyd, dann stehen von vornherein weniger Donatoren zur Verfügung als beim undotierten Oxyd. Beim Durchlaufen der Kurve wie oben müßte dann bereits früher der Punkt der Donatorenkompensation und damit der Eigenleitung erreicht werden. Bei genügend hoher Dotierung sollte dieser Punkt in den Bereich der experimentell zugänglichen Drucke verschiebbar sein. Bei mehreren Oxyden ist J. RUDOLPH dieses geglückt, unter anderem beim Zinkoxyd durch Lithiumdotierung, und jedesmal konnte das in Fig. 18 gezeigte, durch einen n-Leitungs- und einen p-Leitungsast gebildete Minimum der Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isothermen experimentell nachgewiesen werden. Zinkoxyd mit 1 Mol-% Li_2O ist bei Atmosphärendruck noch n-leitend, Dotierung mit 2 Mol-% Li_2O führt bei 600° C zu einem sehr flachen Minimum der Isothermen im Bereich zwischen etwa 10^{-1} und 10^{-2} Torr.

C) Herstellung der Proben; Reinigung des Kohlenmonoxyds

Zinkoxyd wurde mit Aluminiumoxyd und Lithiumoxyd dotiert. Die Lithiumdotierung wurde so vorgenommen, daß Zinkoxyd (p.a., Riedel de Haën) und Lithiumcarbonat (chemisch rein, Riedel de Haën) fünf Stunden in einer Achatkugelmühle vermahlen, zwölf Stunden bei 950° C geglüht und darauf wiederum fünf Stunden in der Achatmühle vermahlen wurden. Die Aluminiumdotierung erfolgte analog. Das Aluminiumoxyd wurde durch Glühen von Bayerit (Peter Spence & Sons LTD, Widnes, R.D. 6176) bei 950° C gewonnen und das Einwiegen nach Abkühlung im Exsikkator vorgenommen. An so hergestelltem Aluminiumoxyd wurden auch direkt Messungen durchgeführt.

Folgende Dotierungen wurden bei Zinkoxyd vorgenommen: 0,3 Mol-% und 2,5 Mol-% Al_2O_3 sowie 1 Mol-% und 2 Mol-% Li_2O.

Nickeloxyd (chemisch rein, Merck) wurde mit 0,5 Mol-% Ga_2O_3 in analogem Verfahren, doch bei etwas höherer Temperatur (1050°C) dotiert.

Die Dotierungsmengenangaben beziehen sich auf die eingewogenen Zusätze. Man darf annehmen - in Übereinstimmung mit Hinweisen in der Literatur (16) - , daß nur ein Bruchteil davon wirksam in den Kristall eingebaut wird.

Von den verwendeten Gasen besaßen der Sauerstoff (Linde) und der Wasserstoff (nachgereinigter Wasserstoff, Linde) einen so hohen Reinheitsgrad, daß die Gase lediglich mit H_2SO_4 konz. und KOH getrocknet wurden.-Das Kohlenmonoxyd wurde einer Bombe entnommen (BASF) und einer Nachreinigung unterzogen: Es wurde zunächst bei 120°bis 150°C über einen reduzierten BTS-Katalysator geleitet (BASF), dann mit H_2SO_4 und KOH getrocknet und schließlich langsam (5 l/Std.) bei 400°C über Palladiumschwamm geleitet, der vorher im Vakuum auf etwa 500° C erhitzt worden war. (Dauer des Ausheizens im Vakuum: ca. 2 Std.). Der BTS-Katalysator hält vor allem schwefelhaltige Verunreinigungen zurück und reduziert CO_2 zu CO. Gaschromatische Untersuchung des Gases durch Herrn G. STEINBACH an diesem Institut zeigten nach der Reinigung durch den Katalysator keine Verunreinigungen mehr außer geringen Mengen Wasserstoffs Der Entfernung des Wasserstoffs diente die Behandlung mit Palladiumschwamm.

D) Diskussion der Meßergebnisse

a) Sauerstoffmessungen (Fig. 16)

Der Verlauf der Kurve für undotiertes Zinkoxyd ist analog dem, der von D.J. BEVAN und J.S. ANDERSON (32) gefunden wurde. Für die Beziehung $\sigma \sim \rho^{\frac{1}{m}}$ wurde im Druckbereich $p > 10^{-3}$ Torr ein Wert m = 5,4 gemessen. Die gleiche Kurve wurde auch erhalten, wenn nach dem Ausheizen der Probe im Hochvakuum die Zugabe des Sauerstoffs nicht bei hohen Temperaturen erfolgte, wie im Kapitel IV beschrieben, sondern bei Zimmertemperatur. Die Ablesungen erfolgten dann jeweils 2 1/2 bis 3 Stunden nach Einstellung des Sauerstoffdrucks. Die Leitfähigkeitsänderung erfolgte bei Druckerhöhung zunächst rasch und wurde dann zunehmend langsamer. Nach 2 bis 3 Stunden war die Änderungsgeschwindigkeit sehr gering geworden. Der Prozeß

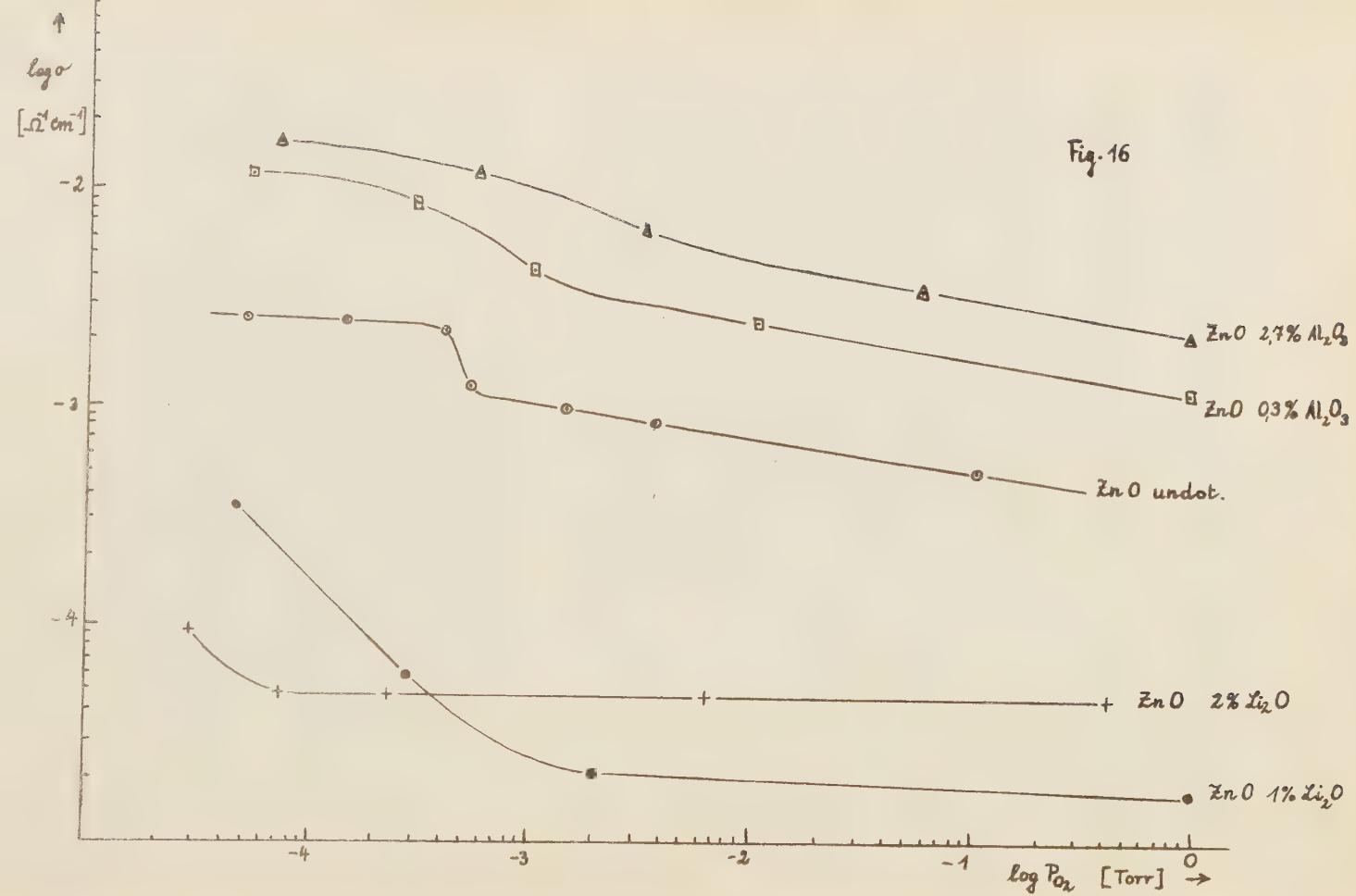

log σ
[Ω⁻¹ cm⁻¹]
-2
-3
-4
ZnO 2,7% Al2O3
ZnO 0,3% Al2O3
ZnO undot.
ZnO 2% Li2O
ZnO 1% Li2O
-4
-3
-2
-1
0
log PO2 [Torr] →

Fig. 16

ist bei dieser Temperatur irreversibel, der Sauerstoff wurde auch im Hochvakuum nicht mit meßbarer Geschwindigkeit wieder desorbier

Die Kurven für das aluminiumdotierte Zinkoxyd zeigen einen wesentlich flacheren Sprung bei ca. 10^{-3} Torr als die für das undotierte Oxyd. Der Wert für m bei $p > 10^{-3}$ Torr ist der gleiche. Diese Kurven ließen sich nur durch Sauerstoffbehandlung bei hohen Temperaturen ($T > 450^{\circ}$ C, vgl. Kap. IV) erhalten.

Für das lithiumdotierte Zinkoxyd ist bei Drucken über 10^{-3} Torr die Steigung der Kurven sehr gering und bei der Dotierung mit 2 Mol-% Li_2O bei der Meßgenauigkeit der Apparatur nicht mehr feststellbar. Der rasche Anstieg der Leitfähigkeit beginnt bei etwas kleineren Drucken als beim undotierten Oxyd. Bei der höher dotierten Probe ist wegen der Begrenzung des Meßbereiches nur der Anfang dieses Anstieges zu erkennen. Der Sprung ließ sich nach Ausheizen im Vakuum auch bei Zimmertemperatur durch Sauerstoffzugabe erzielen.

Nickeloxyd zeigt gegenüber Sauerstoff das entgegengesetzte Verhalten wie Zinkoxyd: Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmendem Druck. Es wurde ein Anstieg von $\sigma = 5 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr auf $\sigma = 3 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 100 Torr gemessen. Die hier gefundene Steigung ist etwas geringer, als in der Literatur angegeben wird (gefunden: m = 6,7; Literatur: m = 6,0). Es ergab sich bei diesen Messungen, daß im Interesse größerer Meßgenauigkeit bei Untersuchung von Stoffen mit so geringer Leitfähigkeit, wie sie hier vorliegt, möglichst dünnwandige Quarzschalen verwendet werden sollten. Die für diese Testmessungen zur Verfügung stehende Quarzschale erforderte Korrekturen, die den Relativfehler der Ergebnisse auf $\pm$ 10 % erhöhen.

Messungen an Aluminiumoxyd schließlich sind im allgemeinen wegen der außerordentlich geringen Leitfähigkeit dieses Oxyds bei niedrigeren Temperaturen (z.B.Zimmertemperatur) nicht einfach durchführbar. Es war deshalb von Interesse, ob die hier entwickelte Apparatur zur Untersuchung dieses Oxyds geeignet sei. Es ergab sich, daß einwandfrei das Verhalten eines n-Leiters gegenüber Sauerstoff festzustellen war, daß jedoch die Korrektur für die

---

+ Steigung der Leitfähigkeits-Druck-Isothermen

Quarzschale hier noch zu sehr ins Gewicht fällt, um die Ergebnisse quantitativ auszuwerten. Bei der Durchführung der Messung ohne Quarzschale (dieses setzt einen heizbaren Resonanzraum voraus, vgl. S. 16) sind Schwierigkeiten in Anbetracht der bereits erhaltenen Meßeffekte nicht mehr zu erwarten; denn die mit Polystyrol durchgeführten Messungen zeigen (vgl. S. 39), daß die Mikrowellenmeßmethode es gestattet, auch extrem schlecht leitende Substanzen zu untersuchen. Man muß aus diesem Ergebnis folgern, daß bei einer Weiterentwicklung der Apparatur versucht werden sollte, die Verwendung einer Quarzschale überhaupt zu vermeiden.

Im Zusammenhang mit der hier an Aluminiumoxyd gefundenen n-Leitung ist folgende Tatsache von Interesse:

α-Al_2O_3 zeigt nach Messungen von J.PAPPIS und A. KINGERY (40) bei Sauerstoffdrucken über 10^{-4} Torr p-Leitung, bei Sauerstoffdrucken unter 10^{-4} Torr n-Leitung. Dieses wurde aus der Richtung der Leitfähigkeitsänderung bei Variation des Sauerstoffdruckes geschlossen. Die Messungen wurden bei 1500° C durchgeführt.

α-Al_2O_3 entsteht bei Temperaturen von mehr als 1000° C. Das in der hier vorliegenden Arbeit verwendete, n-leitende Oxyd wurde durch Entwässern von Bayerit bei etwa 1000° C gewonnen, wobei das gegenüber dem α-Al_2O_3 wesentlich reaktionsfähigere γ-Al_2O_3 entstehen sollte. Über die komplizierte Zusammensetzung eines unter 1000° C entwässerten Aluminiumoxydhydrats vgl. (43). G.-M. SCHWAB, A. BAER und J. FOITZICK stellten nun ebenfalls n-Leitung an dem unter 1000° C entwässerten Bayerit der auf Seite 54 angegebenen Herkunft fest. (44).

Es ergibt sich somit die interessante Möglichkeit, daß eventuell bei α-Al_2O_3 allgemein ein anderer Leitungsmechanismus vorliegt als bei Aluminiumoxyden, die aus Oxydhydraten durch Entwässerung bei Temperaturen von weniger als 1000° C hergestellt wurden.

b) Kohlenmonoxydmessungen (Fig. 17)

Für aluminiumdotiertes Zinkoxyd und für undotiertes Aluminiumoxyd konnte keine CO-Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit bei den hier in Frage kommenden Temperaturen (bis 600° C) festgestellt werden.

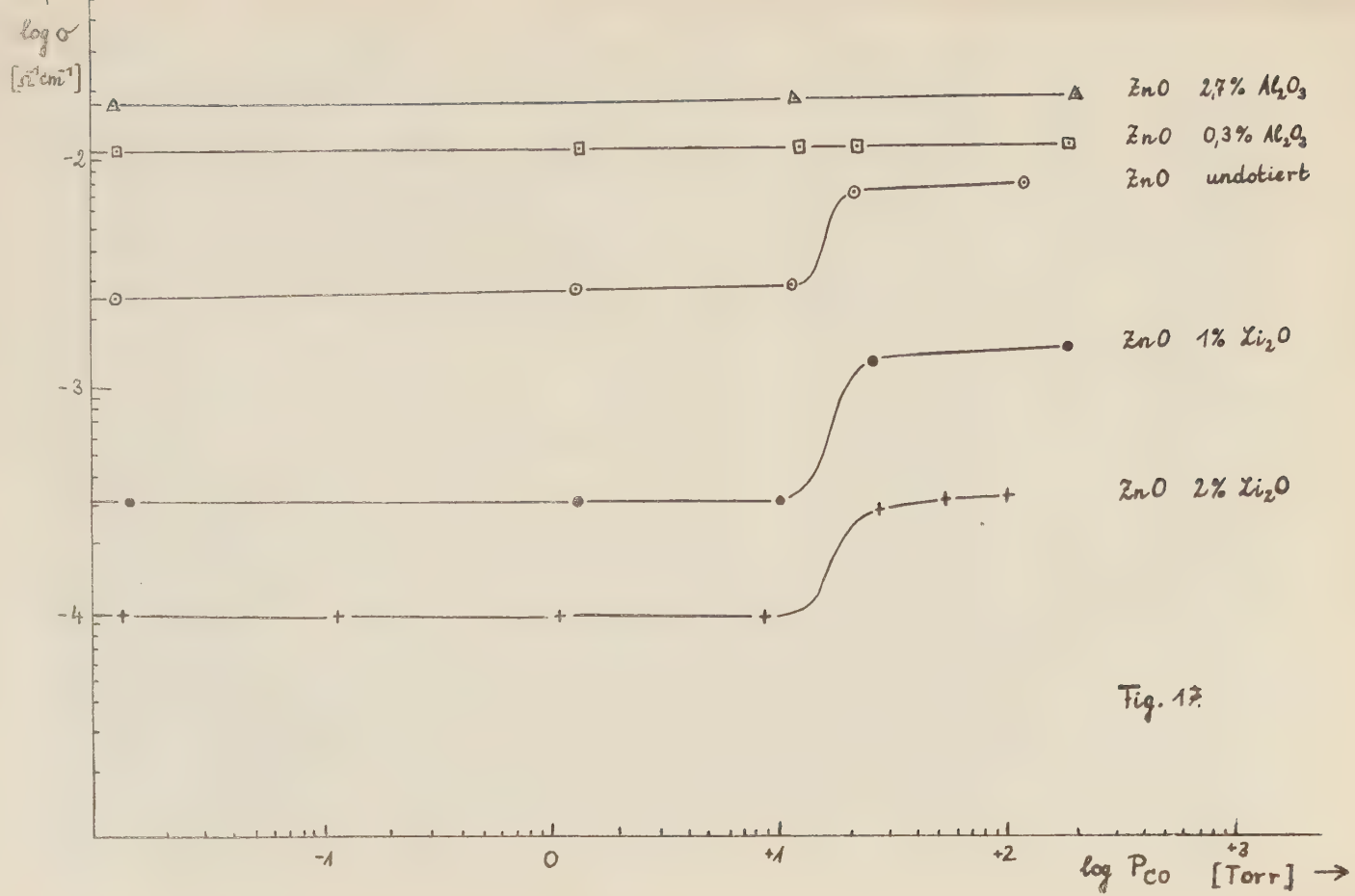

log σ
[Ω⁻¹cm⁻¹]
-2
-3
-4
ZnO 2,7% Al2O3
ZnO 0,3% Al2O3
ZnO undotiert
ZnO 1% Li2O
ZnO 2% Li2O
-1
0
+1
+2
+3
log PCO [Torr] →

Fig. 17

Undotiertes und mit Li_2O dotiertes ZnO dagegen zeigen nur bis zu einem Druck von etwa 10 Torr keine Beeinflussung der Leitfähigkeit, dann setzt in dem engen Druckbereich zwischen etwa 10 und 20 Torr ein Sprung um den Faktor 3 bis 4 ein. Nach diesem Sprung steigt die Leitfähigkeit langsam weiter mit dem Druck an. Die bei höheren Drucken erhaltenen Meßpunkte liegen in einem zu kleinen Druckintervall, um sichere Angaben über die Steigung der Kurven in diesem Bereich machen zu können.

Für Nickeloxyd war die Durchführung der Messungen erschwert durch die leichte Reduzierbarkeit des Oxyds. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde eine erste Messung nach der CO-Einwirkung bei 100 Torr durchgeführt, dann durch Erhitzen im Hochvakuum das chemisorbierte CO wieder desorbiert und darauf ein zweites mal die Leitfähigkeit gemessen. Es zeigte sich ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit nach dieser Desorption von $\sigma = 4{,}5 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ auf $\sigma = 6{,}6 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$.

c) Versuche mit Wasserstoff

Bei Einwirkung von Wasserstoff auf die Proben trat ein eigenartiges und noch nicht geklärtes Phänomen auf: Wurde Zinkoxydpulver in einer flachen Quarzschale im Hochvakuum auf ca. 500° C erhitzt und dann langsam reiner Wasserstoff zugegeben, so begann, sowie der Druck etwa 0,5 Torr überschritten hatte, das Pulver mit großer Vehemenz von der Quarzschale wegzuspritzen. Der Vakuumkessel war zur Beobachtung mit einer durchsichtigen Kunststoffplatte verschlossen. Die Pulverkörnchen sprangen zum Teil bis zur etwa 14 cm über der Quarzschale liegenden oberen Begrenzung des Raumes hoch. Wurde der Druck rasch weiter erhöht, so wurde die Sprungweite der restlichen Körnchen schnell geringer. Ab etwa 50 Torr hörte das Springen auf, doch schien das Pulver nicht fest auf dem Boden der Schale zu liegen, sondern seine Beweglichkeit beim Anstoßen des Gefäßes schien auf ein Schwimmen auf einem dünnen Gaspolster hinzudeuten. Auffällig war, daß das Pulver nicht homogen verteilt war, sondern kleine Körnchenaggregate bildete, was vielleicht auf eine Beteiligung elektrischer Aufladungen der Körnchen hindeutet.–Mit Luft und CO konnten diese Effekte nicht erzielt werden. Die Beweglichkeit des Wasserstoffs scheint eine wichtige Rolle zu spielen.

Es ist bekannt, daß sich über heißen Platten Felder von Konvektionsströmen ausbilden, die sich aus einzelnen Konvektionsstromschläuchen so zusammensetzen, daß das Ganze eine wabenförmige Struk-

tur erhält. Möglicherweise sind Gasbewegungen dieser Art an dem Phänomen beteiligt. -

Die beschriebene Erscheinung ließ sich durch Erniedrigen und Erhöhen des Drucks in dem angegebenen Bereich beliebig oft wiederholen.

Folgende Ergebnisse scheinen der Diskussion wert:

1) Der Verlauf der σ-p-Kurven für dotiertes und undotiertes Zinkoxyd. Insbesondere das Auftreten der Stufen im Kurvenverlauf bei Sauerstoff- und Kohlenmonoxydbehandlung sowie die Übereinstimmung des hier bei Mikrowellenfrequenz gemessenen Verhaltens (gegenüber O_2) mit dem Verhalten, das aus Gleichstrommessungen hervorgeht.

2) Die Absolutwerte der gemessenen Leitfähigkeiten.

1) Der Verlauf der hier mit Mikrowellenfrequenz gemessenen Kurven für undotiertes Zinkoxyd entspricht dem, der bereits von D. J. BEVAN und J.S. ANDERSON (32) mit Gleichstrommeßmethoden ermittelt wurde. Diese Tatsache und ebenso die weiter unten angeführte analoge Übereinstimmung der Messungen an dotiertem Zinkoxyd mit Literaturergebnissen ist von großem Interesse in Hinblick auf die in Punkt 2 diskutierten Besonderheiten der Mikrowellenmeßmethode.

Über die eigenartigen Stufen in den σ- p -Kurven insbesondere liegen bisher nur die Ergebnisse von D.J. BEVAN und J.S. ANDERSON an undotiertem Zinkoxyd vor. Sie stellten zur Erklärung lediglich eine Arbeitshypothese auf. Seitdem scheinen hierüber keine weiteren Untersuchungen gemacht worden zu sein.

Zweifelsohne ist zur endgültigen Klärung die Anwendung weiterer Untersuchungsmethoden angebracht. Zur Zeit sind nach wie vor nur Hypothesen über die Gründe des beobachteten Verhaltens möglich. Festzustehen scheint, daß es sich um Ungleichgewichtserscheinungen handelt. Wahrscheinlich dadurch bedingt, daß bei den fraglichen Temperaturen nicht die ganze Halbleiterphase mit dem umgeben den Gas im Gleichgewicht steht, sondern nur eine Chemisorptionsrandschicht ausgebildet wird, die das Halbleiterinnere gegen den Einfluß der Gasatmosphäre abschirmt. Es ist im Sinne der Arbeitshypothese von D.J. BEVAN und J.S. ANDERSON, wenn man annimmt, daß im Zuge des Abbaus dieser Randschicht bei abnehmendem O_2-Druck ein Punkt erreicht wird, von dem ab das bisher abgeschirmte Halbleiterinnere des Zinkoxyds, für das D.J.BEVAN und J.S.ANDERSON eine quasi-

metallische Leitfähigkeit

annehmen, stark die Gesamtleitfähigkeit der Probe zu bestimmen beginnt, die bei polykristallinen Untersuchungssubstanzen vorher durch die schlecht leitende Randschicht bestimmt war.

Bei Drucken von weniger als 10^{-4} Torr fanden die genannten Autoren auch bei 700° C keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Druck mehr, obwohl nach dem sonst gut zutreffenden Modell von H.vV BAUMBACH und C. WAGNER durchaus auch bei diesen Drucken die Beziehung $\sigma \sim \rho^{-\frac{1}{4}}$ zutreffen sollte. Sie nahmen deshalb als Arbeitshypothese an, daß sich während des Sprunges an der Oberfläche eine Art Zweiphasensystem ausbilde durch Diffusion von Zink aus dem zinkreicheren Phaseninneren an die Oberfläche, daß sich an der Oberfläche also sowohl zinkreichere Inseln als auch Gebiete mit größeren Mengen chemisorbierten Sauerstoffs befänden.

Nach den hier vorliegenden Messungen sieht es allerdings so aus - besonders bei den mit Aluminium dotierten Zinkoxydproben, aber auch beim undotierten Zinkoxyd - , als ob auch nach dem Sprung, bei niedrigeren Drucken als etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, noch eine Druckabhängigkeit vorhanden wäre. Der unter 10^{-4} Torr zugängliche Druckbereich war allerdings zu klein, um diese Aussage als gesichert hinstellen zu können. Es wäre aber denkbar, daß bei diesen kleinen Drucken die Diffusion in den Poren der von D.J. BEVAN und J.S. ANDERSON verwendeten Preßkörper so gering wird, daß die Einstellung eines Chemisorptionsgleichgewichtes selbst nach Stunden nicht erreicht wird, daß aber bei den oberflächenreichen, lockeren Pulvern, die in der hier entwickelten Apparatur verwendet werden können, das Gleichgewicht sich rasch genug einzustellen vermag. Diese Möglichkeit liegt auch nach Kontrollmessungen der genannten Autoren selbst durchaus nahe.+

Zur Erklärung des Sprunges selbst scheint die Zweiphasenhypothese nicht notwendig zu sein; es genügt anzunehmen, daß über die mit kleineren Drucken zunehmend dünner werdende Randschicht hinweg ein Kurzschluß zwischen den gut leitenden Innenphasen benachbarter Kristallite einzusetzen beginnt. Der spätere Beginn des Kurzschlusses bei den lithiumdotierten und der etwas

+ Sie stellten fest, daß bei Drucken von etwa 10^{-4} Torr Diffusionsprozesse eine große Rolle zu spielen scheinen.

frühere bei den aluminiumdotierten Proben wäre damit in Einklang, daß die Randschichtdicke d mit zunehmender Donatoren- bzw. Raumladungsdichte im Halbleiter abnimmt (vgl. Gl. 13).

Der Leitfähigkeitssprung bei der Kohlenmonoxydbehandlung ist ebenfalls noch ungeklärt, dürfte aber ebenfalls auf das Vorliegen von Ungleichgewichtszuständen zurückzuführen sein.

Bei Sauerstoffdrucken über 10^{-3} Torr, also oberhalb des Bereiches, in dem der Leitfähigkeitssprung in dieser Atmosphäre erfolgt, werden Steigungen der Kurven gefunden, die beim undotierten und aluminiumdotierten Zinkoxyd den von K. HAUFFE und J. BLOCK gefundenen Werten entsprechen (15).

Für das lithiumdotierte Zinkoxyd wird in diesem Druckgebiet nur eine sehr geringe bzw. gar keine Steigung festgestellt (vgl. Fig. 15). Dieses ist deutbar durch die Ergebnisse von J. RUDOLPH (16), die am Ende des Abschnittes B in diesem Kapitel angeführt wurden. Hiernach erfolgt bei diesen Dotierungsgraden ein Umschlag der n-Leitung des Zinkoxyds in eine p-Leitung. Die Sauerstoffdruck-Leitfähigkeits-Isotherme zeigt in diesem Bereich ein sehr flaches Minimum.

Die Steigung der Geraden für Nickeloxyd ist etwas geringer, als es der Erwartung entspricht. Auf die erschwerten Meßbedingungen in diesem Fall wurde oben bereits hingewiesen.

Zu 2) Von ganz besonderem Interesse waren bei diesen Probenuntersuchungen die erhaltenen Absolutwerte der Leitfähigkeiten bei den verschiedenen Substanzen, und zwar in Hinblick auf den in Punkt 4 auf Seite 2 angeführten Sachverhalt: Es ist bekannt, daß polykristalline Proben n-leitender Substanzen im allgemeinen eine niedrigere spezifische Leitfähigkeit aufweisen als Einkristalle. Dieses läßt sich durch die Annahme von Übergangswiderständen zwischen den Teilchen in den polykristallinen Proben deuten. Dadurch, daß diese Übergangswiderstände von dem Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre (Randschichtbildung) in einer Weise abhängen, die bei Preßkörpern oft nur schwer zu übersehen ist (man denke z.B. an den Einfluß der Poren auf

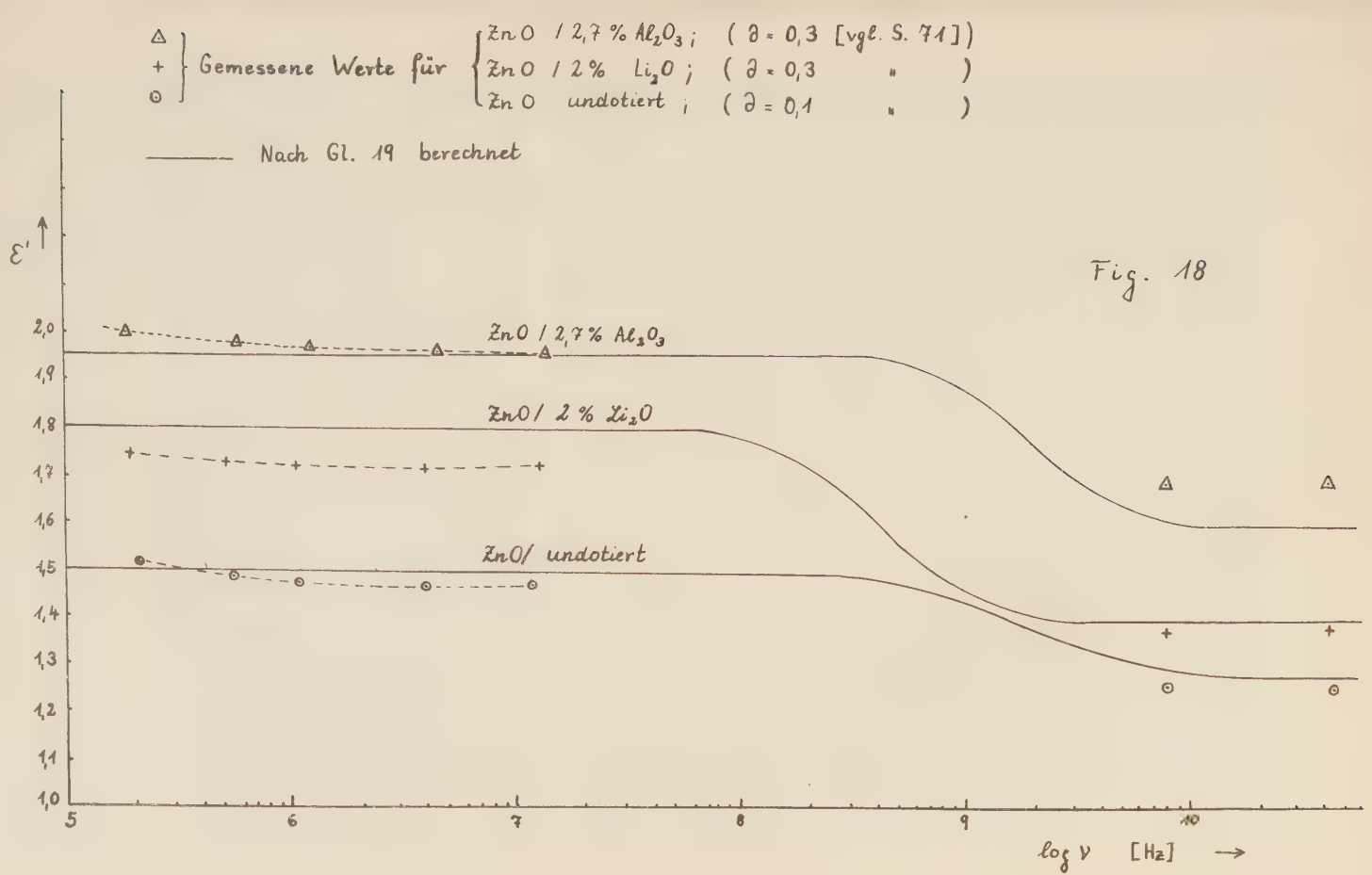
die Gasdiffusion in den Preßling vor allem bei niedrigeren Drukken), werden die Verhältnisse so kompliziert, daß von manchen Seiten (34) der Wert von Untersuchungen an polykristallinen Halbleiterproben generell bestritten wird.

Es stellt sich sofort die Frage, ob es in Anbetracht dieser Bedenken überhaupt noch sinnvoll ist, Pulver zu untersuchen, wie es hier geschieht.

Den genannten Bedenken läßt sich jedoch folgendes entgegenstellen: Mit steigenden Frequenzen sollte in zunehmendem Maße ein kapazitiver Kurzschluß zwischen den Kristalliten einer polykristallinen Substanz einsetzen. Bei sehr hohen Frequenzen sollte der Einfluß der Übergangswiderstände praktisch ganz ausgeschaltet sein und sich aus den Meßwerten direkt die Leitfähigkeit der homogenen Probe berechnen lassen, und zwar mit Hilfe von Formeln, die lediglich berücksichtigen, daß in pulverförmigen Proben von den kompakten Kristalliten selbst nur ein Bruchteil des Gesamtvolumens beansprucht wird. Vgl. die weiter unten angegebenen Formeln von C. BOTTCHER, R.W. WARRER und E.A. SAXON-NAPIER.

Zur Prüfung der Frage, wie weit bei den hier benutzten Frequenzen von $9{,}75 \cdot 10^9$ Hz bereits mit einer derartigen Überbrükkung der Übergangswiderstände gerechnet werden kann, wurden Messungen bei verschiedenen Frequenzen vorgenommen, und zwar einmal im Resonator (ohne Benutzung der Quarzschale, wegen der exakten, ohne nachträglichen Korrekturen möglichen Auswertung; vgl. Kap. IV, B), zum anderen mit dem " Dekameter " der wissenschaftlich-technischen Werkstätten, Weilheim, dessen Frequenzbereich von $2{,}5 \cdot 10^5$ Hz bis $1{,}2 \cdot 10^7$ Hz reicht. Das Pulver wird bei diesem Dekameter zwischen die Platten eines Schwingkreiskondensators gebracht.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Fig. 18 und Fig. 19 dargestellt. Es ergibt sich eine anfangs mäßige , an der oberen Grenze des Dekameterfrequenzbereiches stärker werdende Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Frequenz. In dem zur Messung nicht zur Verfügung stehenden Frequenzbereich zwischen 10^7 und 10^{10} Hz erfolgt ein sehr starker Leitfähigkeitssprung. Der Mikrowellenmeßwert liegt um fünf Zehnerpotenzen höher als der


△ + ⊙ } Gemessene Werte für { ZnO / 2,7 % Al2O3 ; (ϑ = 0,3 [vgl. S. 71])
ZnO / 2 % Li2O ; (ϑ = 0,3 ")
ZnO undotiert ; (ϑ = 0,1 ")
Nach Gl. 19 berechnet
Fig. 18
ε'
2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
ZnO / 2,7 % Al2O3
ZnO / 2 % Li2O
ZnO / undotiert
5
6
7
8
9
10
log ν [Hz] →

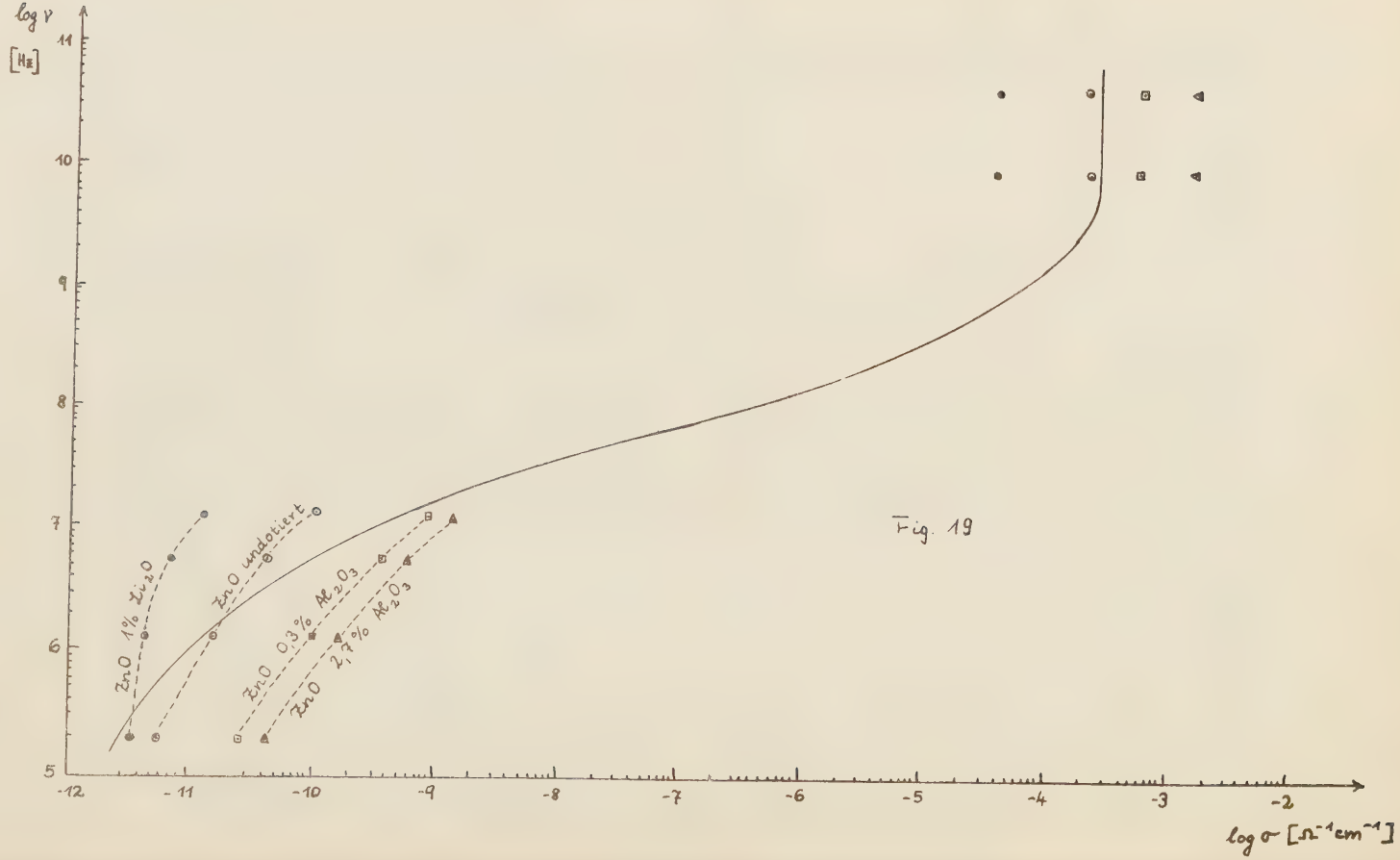

log ν
[Hz]
11
10
9
8
7
6
5
-12
-11
-10
-9
-8
-7
-6
-5
-4
-3
-2
log σ [Ω⁻¹cm⁻¹]
ZnO 1% Li2O
ZnO undotiert
ZnO 0,3% Al2O3
ZnO 2,7% Al2O3

Fig. 19

bei der höchsten Frequenz des Dekameters gemessene Wert.

Die Dielektrizitätskonstante dagegen zeigt nur sehr geringe Frequenzabhängigkeit.

Es stellt sich sofort die Frage, ob man bei $9{,}75 \cdot 10^9$ Hz noch in dem Bereich der starken Dispersion der Leitfähigkeit liegt oder bereits außerhalb dieses Bereiches. Zur experimentellen Entscheidung dieser Frage wurden weitere Messungen mit einer 8 mm-Mikrowellenapparatur bei $4 \cdot 10^{10}$ Hz durchgeführt. Es wurde dabei eine Anlage benutzt, die als Elektronenresonanzapparatur von Dr. J. VOITLÄNDER und Dipl.-Phys. G. SCHMID am hiesigen Institut aufgebaut worden war. Die damit erhaltenen Ergebnisse decken sich genau mit den bei $9{,}75 \cdot 10^9$ Hz erhaltenen Werten. Man liegt bei diesen Frequenzen also bereits außerhalb des Dispersionsgebietes.

Bedenkt man jetzt noch, daß die hier für undotiertes Zinkoxyd erhaltenen Leitfähigkeitswerte in einem Wertbereich liegen, der in der Literatur für Einkristalle angegeben wird - die Literaturwerte schwanken im Extremum zwischen etwa 10^{-4} und 1 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ (11), hier wurde der Wert $6\ 10^{-3}\Omega^{-1}\ cm^{-1}$ gefunden - , so darf man insgesamt aus diesen Resultaten folgern, daß bei den hier verwendeten Meßfrequenzen tatsächlich die zwischen den Kristalliten von Pulvern oder Preßkörpern auftretenden Übergangswiderstände praktisch vollständig kapazitiv überbrückt werden.

Derartige Abhängigkeiten der Eigenschaften eines nichthomogenen Dielektrikums von der Frequenz, wie sie in Fig. 19 zum Ausdruck kommen, sind nun vom Mehrschichtenkondensator her bekannt und prinzipiell nach der Maxwell-Wagnerschen Theorie (36) voraussagbar. Bevor jedoch die Anwendung dieser Theorie auf den vorliegenden Fall durchgeführt wird, sei auf die Ergebnisse eingegangen, die in der Literatur für ähnliche Fälle bereits angegeben wurden.

Frequenzabhängigkeiten der Leitfähigkeit wurden bei Halbleitern mehrfach an gesinterten Proben untersucht. Das Dispersionsgebiet liegt bei derartigen Sinterkörpern bei wesentlich tieferen Frequenzen als bei den hier vorliegenden Pulvern.

C.G. KOOPS (35) begegnete den genannten Verhältnissen bei der Untersuchung von polykristallinen, gesinterten Ferritproben[+]. Er deutet sie mit der Inhomogenität der Kristallite (schlecht leitende Randschicht, besser leitendes Korninnere):

[+] $Ni_{0,4}\ Zn_{0,6}\ Fe_2O_4$

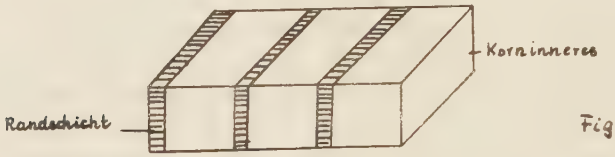


Fig. 20

Er berechnet und mißt für diesen Fall typische Dispersionskurven in einem Frequenzbereich zwischen 10^1 und 10^5 Hz:

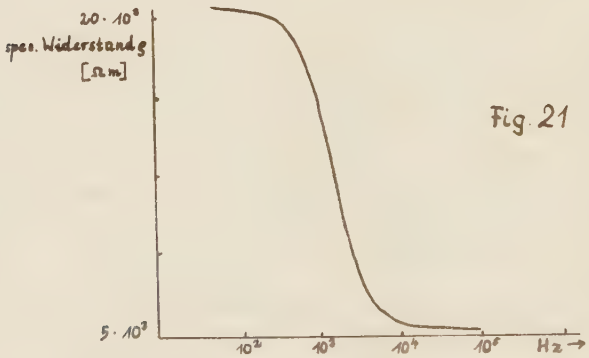


Fig. 21

E.E. HAHN (33) maß an gesintertem Zinkoxyd ebenfalls den Widerstand in Abhängigkeit von der Frequenz ($5 \cdot 10^5$ bis $4 \cdot 10^7$ Hz). Er erhielt Kurven der gleichen Art.:

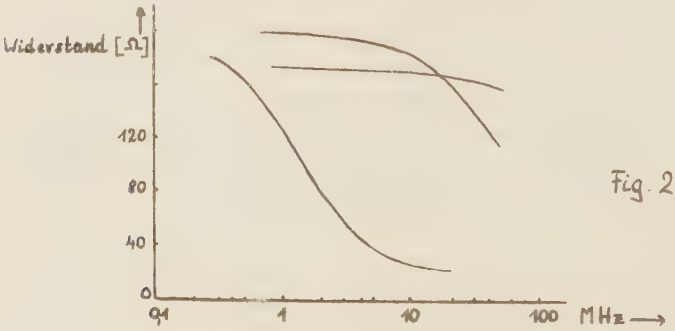


Fig. 22

Seine Erklärung deckt sich mit der von C.G. KOOPS: Die einzelnen Elemente des Sinterkörpers sind inhomogen, sie bestehen aus schlecht leitender Randschicht und besser leitender Innenphase. Wie bei KOOPS folgt dann das Auftreten einer Dispersion aus der Maxwell-Wagnerschen Theorie.

Bestätigt wurden die Ergebnisse der beiden genannten Autoren schließlich auch durch die Untersuchungen von J.VOLGER (45) an $La_{0,9}\ Sr_{0,1}\ MnO_3$.

Über vergleichende Messungen bei Mikrowellenfrequenzen liegen kaum Veröffentlichungen vor. J.H. APFEL und A.M. PORTIS (37) fanden, daß an gesintertem Cu_2O die Mikrowellenmeßmethode (10^{10} Hz) eine um das Zehnfache (Zimmertemperatur) bis 10^5-fache (100° K) größere Leitfähigkeit ergab als eine Gleichstrommethode, woraus ebenfalls auf Übergangswiderstände zwischen den Kristalliten und deren Überbrückung bei Mikrowellenfrequenzen geschlossen wird.

R. PARKER und M.S. SMITH (46) verallgemeinerten das KOOPSsche Modell (Fig. 20), indem sie berücksichtigten, daß a) Randschichten von verschiedener Dicke vom elektrischen Strom passiert werden müssen und b) der Strom bei niedrigen Meßfrequenzen nicht den geometrisch kürzesten Weg durch die Proben nimmt, sondern dem Weg des geringsten Widerstandes folgt. Sie fanden, daß Punkt a) keinen Einfluß auf die KOOPSschen Rechnungen hat, während die unter b) angeführte Überlegung gewisse Abweichungen ergeben sollte, die jedoch nicht exakt berechenbar sind.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten, die sich mit der Frequenzabhängigkeit elektrischer Eigenschaften von Halbleitern befassen, muß auch auf Untersuchungen von M. und R. FREYMANN (47) hingewiesen werden. Sie untersuchten, wie sich

im $tg\delta$-Frequenz-Diagramm das Maximum der Kurve $tg\delta = tg\delta(f)$ (f = Frequenz) frequenzmäßig bei Variation der Temperatur verschiebt. Sie folgern aus ihren Ergebnissen, daß zwei Arten von Dipoleffekten vorliegen: 1) Effekte, die durch die Orientierung von Molekeln und Atomgruppen gegeben sind; 2) Effekte, die durch Gitterfehler im Kristall bedingt sind. Die Untersuchungen wurden u.a. an UO_2, TiO_2, ZnO und FeO durchgeführt. —

Die bisher zitierten Untersuchungen befaßten sich mit Preßkörpern oder gesinterten Proben.

Bei Pulvern, wie sie hier vorliegen, sind die Verhältnisse vor allem in zweierlei Hinsicht anders:

1) Die Übergangswiderstände zwischen den Körnern werden weniger durch die Randschicht der Körner als vielmehr durch die sehr lose Berührung der einzelnen Teilchen bzw. durch den Zwischenraum zwischen den Teilchen bedingt.

2) Die Kristallite werden bei Pulvern im allgemeinen wesentlich kleiner sein als bei Sinterkörpern. Dadurch ist der Anteil der Randschicht am Aufbau der Kristallite prozentual größer als bei den Körnern der Sinterkörper. Bei hochaktiven Pulvern sollten Randschichtdicke und Korndurchmesser gleiche Größenordnung erreichen können.

Es sei zunächst auf Punkt 1) eingegangen, auf die Verhältnisse also, die durch die lockere Schüttung der Pulver bedingt sind.

Zunächst muß berücksichtigt werden, daß das Verhältnis

$$\vartheta = \frac{\text{Volumen der Kristallite im Pulver}}{\text{Volumen, das vom Pulver insgesamt eingenommen wird}}$$

die gemessenen Werte von $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon'$ und $\varepsilon'' (= \varepsilon' \operatorname{tg}\delta)$ beeinflußt. Die beste Näherungsformel zur Berücksichtigung dieses Einflusses (auf ε') stammt von C.F. J. BÖTTCHER (50). Sie lautet:

$$\frac{\varepsilon'-1}{3\varepsilon'} = \vartheta \cdot \frac{\varepsilon^{(\omega)'}-1}{\varepsilon^{(\omega)'}+2\varepsilon'} \qquad \text{(Gl. 14)}$$

ε' ist der gemessene, $\varepsilon^{(\omega)'}$ der für den kompakten Körper (Einkristall) richtige Wert der DK. Die Anwendbarkeit dieser Formel auf Ergebnisse, die mit Mikrowellenmethoden gemessen wurden, wurde von A. HÉLAINE, S. LE MONTAGNE und J. LE BOT (51) geprüft und gerechtfertigt. - Der Fehler beträgt im Mittel etwa 8 %.

R.M. BARRER und E.A. SAXON - NAPIER (52) ersetzten in Gl. 14) ε' und $\varepsilon^{(\omega)'}$ durch $\varepsilon' - i\varepsilon''$ und $\varepsilon^{(\omega)'} - i\varepsilon^{(\omega)''}$ und erhielten:

$$\varepsilon^{(\omega)'} = \frac{(3\vartheta-1)(3\vartheta-2)[(\varepsilon')^2+(\varepsilon'')^2] + (3\vartheta-1)[2(\varepsilon')^3+2\varepsilon'(\varepsilon'')^2] + (3\vartheta-2)\varepsilon' + 2[(\varepsilon')^2-(\varepsilon'')^2]}{(3\vartheta-1)^2[(\varepsilon')^2+(\varepsilon'')^2] + (3\vartheta-1)2\varepsilon' + 1} \qquad \text{(Gl.15)}$$

$$\varepsilon^{(\omega)''} = \frac{(3\vartheta-1)[2(\varepsilon'')^3+2(\varepsilon')^2\varepsilon''] + \varepsilon''(3\vartheta-2) + 4\varepsilon'\varepsilon''}{(3\vartheta-1)^2[(\varepsilon')^2+(\varepsilon'')^2] + (3\vartheta-1)2\varepsilon' + 1} \qquad \text{(Gl.16)}$$

$$\operatorname{tg}\delta_0 = \frac{\varepsilon^{(\omega)''}}{\varepsilon^{(\omega)'}} \qquad \text{(Gl.17)}$$

Die Autoren geben an, aus Gl. 17 folge der $\operatorname{tg}\delta$-Wert für das kompakte Dielektrikum. Diese Behauptung ist mit Sicherheit nicht allgemein richtig. Das ergibt sich aus folgender Überlegung:

Der gemessene Wert für ε'' ist bei Pulvern wie Zinkoxyd bei Frequenzen von z.B. 10^5 Hz um Größenordnungen kleiner als der Wert für ε'. Bei $2{,}25 \cdot 10^5$ Hz wurde gemessen: $\varepsilon'' = 4{,}42 \cdot 10^{-5}$; $\varepsilon' = 1{,}5$.

Man kann in diesem Fall in Gl. 16 $(\varepsilon'')^3$ und $(\varepsilon'')^2$ gegen $(\varepsilon')^2 2\varepsilon''$ und $(\varepsilon')^2$ vernachlässigen und erhält dann:

$$\varepsilon^{(\omega)''} = \frac{(3\vartheta-1)\cdot 2(\varepsilon')^2 + (3\vartheta-2) + 4\varepsilon'}{(3\vartheta-1)(\varepsilon')^2 + (3\vartheta-1)\cdot 2\varepsilon' + 1} \cdot \varepsilon'' \qquad \text{(Gl. 18)}$$

Nun ist die Frequenzabhängigkeit von ε' sehr gering, wie sowohl aus den Meßergebnissen (vgl. Fig. 18) als auch aus den weiter unten angegebenen Formeln von K.W. WAGNER folgt (36). Der Wert des Bruches in Gl. 18 ist dadurch über einen weiten Frequenzbereich praktisch konstant. Die Größe ε'' für das Pulver muß aber stark frequenzabhängig sein, da $\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}$ stark frequenzabhängig ist. Daraus folgt aber nach Gl. 18 eine ebenso starke Abhängigkeit auch für $\varepsilon^{(\omega)''}$ und damit auch für $\operatorname{tg}\delta_\infty$, den Verlustwinkel des kompakten Dielektrikums. Dieses steht nun in Widerspruch zu der Tatsache, daß die hier betrachtete Frequenzabhängigkeit von $\operatorname{tg}\delta$ (Verlustwinkel des Pulvers) nach der MAXWELL-WAGNERschen Theorie ausschließlich durch die Pulverstruktur der Probe gegeben ist. Der Verlustwinkel für das kompakte Dielektrikum kann nicht allgemein die gleiche Frequenzabhängigkeit zeigen wie der Verlustwinkel des Pulvers.

Es sei jedoch zum Vergleich der gemessene Wert von σ für undotiertes Zinkoxyd (Zimmertemperatur, Zimmeratmosphäre) dem Wert gegenübergestellt, der aus dem Meßwert nach den Korrekturgleichungen 15 bis 17 folgen würde. Der Meßwert wurde bei einer Frequenz von 10^{10} Hz erhalten (bei einer Frequenz also, bei der man bereits außerhalb des Dispersionsgebietes der Leitfähigkeit liegt): $\sigma_{gemessen} = 1{,}26 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$; vgl. S. 35.

$$\sigma_{korr.} = 6 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}.$$

Beide Werte liegen innerhalb des Bereiches, in dem die Leitfähigkeit des Zinkoxyds nach Literaturangaben (11) schwankt (10^{-4} bis $1\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$).

Für die nach Gl. 14 korrigierte Dielektrizitätskonstante des undotierten Zinkoxyds folgt

$$\varepsilon^{(\omega)'} = 6{,}5; \qquad (\varepsilon'_{(gemessen)} = 1{,}28)$$

Die Literaturwerte für $\varepsilon^{(\omega)'}$ schwanken bei ZnO zwischen 8,5 und 36 (11).

Die Aufstellung eines COLE-COLE-Diagramms (49) war wegen des Fehlens von Meßpunkten gerade in dem Dispersionsbereich nicht möglich.

Es wurde nun versucht, die gemessene Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit σ und des Verlustwinkels $\operatorname{tg}\delta$ auf Grund theoretischer Überlegungen zu berechnen. Den Verhältnissen, die hier bei den Untersuchungen von Pulvern vorliegen, wird im Rahmen der MAXWELL-WAGNERschen Theorie (vgl. S. 67) am besten

das folgende, von K.W. WAGNER (36;48;52) ausführlich diskutierte Modell gerecht (vgl. Fig. 24):

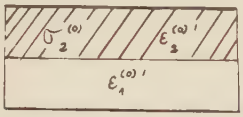


Fig. 23

Fig. 24

In einer nichtleitenden Grundsubstanz (in unserem Falle Luft) von der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_1^{(\omega)'}$ seien kleine Kugeln verteilt, denen eine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_2^{(\omega)'}$ und eine Leitfähigkeit $\sigma_2^{(\omega)}[\Omega^{-1}\ cm^{-1}]$ zugeschrieben sei. Dieses zusammengesetzte Dielektrikum soll den Raum zwischen zwei ebenen Elektrodenplatten erfüllen. Bei Abwesenheit der leitenden Kugeln wäre das Feld homogen. Jede Kugel ruft eine gewisse Störung des elektrischen Feldes hervor, die besonders innerhalb der Kugel und in ihrer näheren Umgebung ins Gewicht fällt, in großem Abstand von ihr aber unmerklich klein wird. K.W. WAGNER berechnet für dieses Modell die Frequenzabhängigkeit der makroskopisch in Erscheinung tretenden Größen ε' und $\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, und zwar anknüpfend an die Vorstellungen, die zuerst von J.C. MAXWELL (53) über den Zweischichtenkondensator (Fig. 23) entwickelt wurden.

Er findet für ε' die Beziehung

$$\varepsilon' = \varepsilon'_\infty \left(1 + \frac{K}{1 + T^2\omega^2}\right) \qquad \text{(Gl. 19)}$$

mit

$$\varepsilon'_\infty = \varepsilon_1^{(\omega)'}\left[1 + \frac{3\vartheta(\varepsilon_2^{(\omega)'} - \varepsilon_1^{(\omega)'})}{2\varepsilon_1^{(\omega)'} + \varepsilon_2^{(\omega)'}}\right]$$

$$K = \frac{9\vartheta\,\varepsilon_1^{(\omega)'}}{2\varepsilon_1^{(\omega)'} + \varepsilon_2^{(\omega)'}}\ ,$$

$$T = \frac{2\varepsilon_1^{(\omega)'} + \varepsilon_2^{(\omega)'}}{1{,}13 \cdot 10^{13} \cdot \sigma_2^{(\omega)}}\ ;$$

für ε'' ergibt sich

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_\infty \cdot K \omega T}{1 + \omega^2 T^2} \quad . \qquad \text{(Gl.20)}$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{K \omega T}{1 + K + \omega^2 T^2} \quad .$$

Setzt man in diese Gleichungen für $\varepsilon_2^{(\omega)'}$ und $\sigma_2^{(\omega)}$ die in dieser Arbeit für undotiertes Zinkoxyd gefundenen, auf Seite 72 angegebenen korrigierten Werte ein, für $\varepsilon_1^{(\omega)'}$ den Wert 1 (für Luft) und für δ die unten angegebene, ebenfalls experimentell bestimmte Größe, so ergibt sich die in Fig. 19 gezeigte Kurve. - Während v.G. KOOPS in den Formeln, die das Verhalten seines für seine Meßergebnisse berechneten Modells wiedergeben, für einige Größen Schätzwerte einsetzt, (wie für die Dielektrizitätskonstante der Randschicht, die Randschichtleitfähigkeit und die Randschichtdicke), gehen hier in die WAGNERschen Formeln ausschließlich Meßwerte ein. Die Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Größen ist für hohe Frequenzen (Mikrowellengebiet) ausgezeichnet. Für tiefere Frequenzen ist der berechnete Kurvenverlauf flacher als der gemessene, doch wird insgesamt die Größe der Leitfähigkeitsänderung beim Übergang von tiefen Frequenzen (z.B. 10^5 Hz) zu mikrowellenfrequenzen von 10^{10} Hz gut wiedergegeben.

Zahlenbeispiel für undotiertes Zinkoxyd (Zimmertemperatur, Atmosphärendruck):

a) $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 9{,}75 \cdot 10^9$ Hz b) $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 2{,}25 \cdot 10^5$ Hz

$\delta = 0{,}1$ $\delta = 0{,}15$

$$\varepsilon_1^{(\omega)'} = 1$$

$$\varepsilon_2^{(\omega)'} = 6{,}5$$

$$\sigma_2^{(\omega)} = 6 \cdot 10^{-3} [\Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}] \quad .$$

Die verschiedenen Werte für δ ergeben sich dadurch, daß bei den Mikrowellenmessungen das Pulver im Resonator locker geschüttet war, während es zwischen den Kondensatorplatten des Dekameters leicht (in reproduzierbarem Maße) zusammengedrückt wurde.

Es ergibt sich aus den WAGNERschen Formeln:

a) $\operatorname{tg}\delta = 3{,}2\cdot10^{-2}$ $\quad \varepsilon' = 1{,}31$ $\quad \sigma = 2\cdot10^{-4}\,[\Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}]$

b) $\operatorname{tg}\delta = 1{,}6\cdot10^{-5}$ $\quad \varepsilon' = 1{,}51$ $\quad \sigma = 1{,}3\cdot10^{-12}\,[\Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}]$

Gemessen wurde:

a') $\operatorname{tg}\delta = 1{,}9\cdot10^{-2}$ $\quad \varepsilon' = 1{,}28$ $\quad \sigma = 1{,}3\cdot10^{-4}\,[\Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}]$

b') $\operatorname{tg}\delta = 3{,}6\cdot10^{-5}$ $\quad \varepsilon' = 1{,}53$ $\quad \sigma = 5{,}5\cdot10^{-12}\,[\Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}]$

Insgesamt darf man aus diesen Ergebnissen folgern, daß die hier entwickelte Meßmethode für die Untersuchung von Pulvern von besonderem Interesse ist. Denn offenbar erfolgt die Überbrückung der Übergangswiderstände zwischen den Partikeln eines Pulvers (mit Eigenschaften, wie sie im Zahlenbeispiel der Seite 74 angegeben wurden) erst bei so hohen Frequenzen (vgl. Fig. 19), daß erst bei etwa 10^{10} Hz diese Übergangswiderstände vernachlässigbar klein werden; dagegen sollten sie eine erhebliche, in der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit zum Ausdruck kommende Rolle spielen bei den Frequenzen, die mit allen anderen bekannten Meßmethoden bequem erreichbar sind. —

Schließlich sei noch auf den auf Seite 70 erwähnten Punkt 2 eingegangen, auf die Frage, welche Rolle die Randschicht

der einzelnen Kristallite bei den vorliegenden Messungen spielt.

C.K. KOOPS und E.E. HAHN nahmen Randschichtdicken an, die klein sind im Verhältnis zum Korndurchmesser. Bei Untersuchungen von Pulvern kann man diese Annahme nicht immer machen. Das hier verwendete undotierte Zinkoxyd hat nach BET-Messungen, die A. KLOUSTELIDES am hiesigen Institut durchführte, eine Oberfläche von 11,5 m^2/g. Daraus folgt ein mittlerer Teilchenradius von $5 \cdot 10^{-6}$ cm. Die Randschichtdicken liegen beim Zinkoxyd zwischen 10^{-5} und 10^{-6} cm bei Sauerstoffdrucken von einigen hundert Torr, so daß Randschichtdicke und Teilchenradius in diesem Falle von gleicher Größenordnung sind. - Bei abnehmendem Sauerstoffdruck nimmt die Randschichtdicke jedoch ab, außerdem war die Teilchengröße bei den dotierten Proben größer als beim undotierten ZnO; wenn man deshalb annimmt, daß man bei den hier verwendeten Pulvern noch zwischen Randschicht und Innenphase unterscheiden kann (Fig. 25), so darf doch mit wesentlich kleineren Kapa-

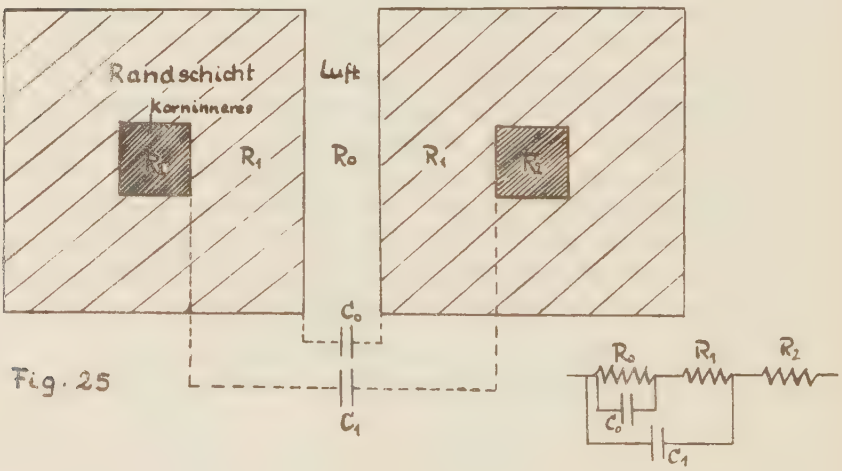


Fig. 25

zitäten C_0 und C_1 gerechnet werden, als sie im Falle der Sinterkörper anzunehmen sind. Diese Annahme scheint von vornherein plausibel, darüber hinaus geht sie aber auch aus folgenden Messungen hervor:

a) Der Sprung in der Dispersionskurve erfolgt bei unseren Pulvern bei höheren Frequenzen als bei C.G. KOOPS und E.E. HAHN.

b) J.H.APPEL und A.M. PORTIS fanden an ihren Sinterkörpern, daß bei Mikrowellenfrequenz die Randschicht kapazitiv völlig überbrückt wurde und Randschichteffekte nicht mehr meßbar waren. Das ist bei den hier vorliegenden Pulvern nicht der Fall. Die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit ist einwandfrei meßbar. Das ist nur möglich, wenn R_1 noch eine maßgebende Rolle spielt, also C_1 sehr klein ist.

Diese unter b) angestellte Überlegung zusammen mit dem angegebenen Verhältnis zwischen Teilchenradius und theoretisch anzunehmender Randschichtdicke läßt erwarten, daß vielleicht schon hier, sicher aber bei hochaktiven Pulvern mit der entwickelten Meßmethode reine Randschichtuntersuchungen durchführbar sind. Zinkoxyd ist mit einer spezifischen Oberfläche von maximal etwa 80 m^2/g herstellbar (41), das entspricht einem mittleren Teilchenradius von $7 \cdot 10^{-7}$ cm - in diesem Fall dürfte mit Sicherheit eine Unterscheidung zwischen Randschicht und Innenphase nicht mehr möglich sein.

Bedenkt man, daß die so der Messung zugängliche Oberfläche für katalytische Reaktionen maßgebend ist und daß an oberflächenreichen Pulvern katalysierte Vorgänge sich leicht quantitativ verfolgen lassen, so ergeben sich auch aus dieser Tatsache gewisse Vorteile der Mikrowellenmeßmethode. Denn an Einkristallen sind Oberflächenuntersuchungen nicht einfach durchzuführen. Zur Auswertung von Messungen an dünnen Kristallplättchen braucht man vor allem die Kenntnis der Beweglichkeiten der Elektronen und Defektelektronen in der Randschicht (34), die von der Art der Randschicht, also von den chemisorbierten Molekeln und damit vom Gasdruck abhängen. Nur in wenigen Fällen sind Untersuchungen durchgeführt worden (34), und dann nur für einen bestimmten

Gasdruck. Höchstwahrscheinlich würden Untersuchungen der Druckabhängigkeit auf große Schwierigkeiten stoßen.

Messungen an Einkristallen sind im übrigen auch mit Mikrowellenmeßmethoden ohne Schwierigkeiten möglich. Statt des hier verwendeten H_{01n}-Resonatortyps nimmt man dann zweckmäßigerweise einen E_{01o}-Resonanzraum (6), der kleiner als der H_{01n}-Raum ist und in dem die Proben koaxial angeordnet werden (38; 39) (Fig. 26).

Fig. 26: Verschiedene Anordnungsmöglichkeiten von Untersuchungssubstanzen im E_{01o}-Resonanzraum.

Abschließend läßt sich über das Ergebnis der hier vorgenommenen Testmessungen folgendes sagen:

a) Die Mikrowellenmeßmethode eignet sich mehr als jede mit niedrigeren Frequenzen arbeitende Metnode zur Untersuchung von Pulvern. Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Partikeln werden kapazitiv kurzgeschlossen.

b) Bei Verwendung hochaktiver Pulver ist es möglich, reine Oberflächeneffekte zu messen. Katalytische Vorgänge sollten sich an solchen Pulvern besonders leicht beobachten lassen.

c) Auch bei der Untersuchung von Einkristallen sind Vorteile zu erwarten, weil einmal das Kontaktierungsproblem entfällt und zum anderen störende Feldeffekte nicht zu erwarten sind.

d) Es wäre wünschenswert, die Entwicklung der hier beschriebenen Apparatur dahingehend weiterzutreiben, daß die Verwendung der Quarzschale entfällt und der Resonanzraum zur Messung von Temperaturabhängigkeiten direkt geheizt wird.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, Chemisorptionsuntersuchungen durch Messung der Leitfähigkeit von Halbleitern bei Mikrowellenfrequenzen (10^{10} Hz) durchzuführen. Derartige Untersuchungen wurden bisher bei diesen Frequenzen nicht vorgenommen. Die Untersuchungssubstanzen müssen dabei im Hochvakuum auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Mikrowellenmeßräume sind aber sehr empfindlich gegen Temperaturschwankungen wie auch gegen Oberflächenveränderungen, die bei höheren Temperaturen auftreten können. - In der entwickelten Apparatur werden die Proben außerhalb des Meßraumes erhitzt und im Hochvakuum in den Meßraum eingeführt. Eine geeignete Methode wurde entwickelt, mit der die Leitfähigkeiten mit einem Relativfehler von 5 % und einem Absolutfehler von 6 % auf Grund einer besonders einfach und rasch erfolgenden Ablesung bestimmt werden können. Meßbereich der Apparatur: $10^{-7} < \mathrm{tg}\,\delta < 10^{-1}$; $10^{-6} < \sigma < 1$ $\Omega^{-1}\,m^{-1}$ bei 10^{10} Hz. Die Gasdrucke sind zwischen 10^{-5} und 500 Torr und die Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 600°C variierbar.—Zur Prüfung der Apparatur wurden pulverförmiges dotiertes und undotiertes Zinkoxyd und Nickeloxyd in Sauerstoff- und Kohlenmonoxydatmosphäre untersucht. Die erhaltenen Meßergebnisse entsprechen dem nach der WAGNER-SCHOTTKYschen Halbleitertheorie zu erwartenden Verhalten der Oxyde und den in der Literatur angegebenen Resultaten. Einige Unstetigkeiten im Verlauf der Gasdruck-Leitfähigkeits-Isothermen wurden zum Teil neu gefunden, zum Teil erneut bestätigt. - Vergleichsmessungen bei tieferen Frequenzen (10^5 bis 10^7 Hz) ergaben starke Frequenzabhängigkeit der Pulverleitfähigkeit bis zu Frequenzen von etwa 10^9 Hz. Dieses Verhalten konnte mit Hilfe der MAXWELL-WAGNERschen Theorie des Mehrschichtenkondensators befriedigend erklärt werden. Dadurch, daß oberhalb von 10^9 Hz eine durch die Pulverstruktur der Proben verursachte Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht mehr besteht, sollte die hier entwickelte Meßmethode für die Untersuchung von Pulvern besonders geeignet sein. - Bei der Verwendung hochaktiver Pulver ist es möglich, reine Oberflächenmessungen durchzuführen, was unter anderem für Katalyseuntersuchungen von Interesse ist. - Kontaktierungsprobleme entfallen. - Verfälschungen der Ergebnisse durch Feldeffekte sind nicht zu erwarten.

Literaturverzeichnis.

1. G.M. Schwab, Naturwiss. 31 (1943) 345
2. G.M. Schwab, Discuss. Farad. Soc. 8 (1950) 166
3. G.M. Schwab und J. Block, Z. phys. Chem. (N.F.) 1 (1954) 42
4. M. Kröger, Grenzflächenkatalyse, Leipzig 1933
5. E. Hantke, Diss. Univ. München 1959
6. G. Klages, Einführung in die Mikrowellenphysik, Darmstadt 1956

   T. Reich, Mikrowave Theory and Techniques, New-York 1953
7. F.Horner, T.A. Taylor, R. Dunsmuir, J.Lamb und W. Jackson, Proced. Inst. Electr. Eng. 1946, III, 53
8. M. Nussbaum, Diplomarbeit, Univ. München 1961
9. H.H.v. Baumbach und C. Wagner, Z. phys. Chem. (Leipzig) B 22,(1933) 199
10. P.H. Miller, Phys. Rev. 60 (1941) 890
11. E. Mollwo, G. Heiland und F. Stöckmann, Solid State Physics 8 S. 191 New York 1959
12. G. Bogner, J. Phys. chem. Solids 19 (1961) 235
13. F. Stöckmann, Z. Phys. 127,(1950) 563
14. A. Bielanski, J. Deren, J. Haber, E. Polaczkowa, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 294 (1958) 269
15. K. Hauffe, A.L. Vierk, Z. phys. Chem. (Frankfurt) 196 (1950) 160
16. J. Rudolph, Z. f. Naturforsch. 14 a (1959) 727
17. M. Verwey, M. Haaijman, H. Romeijn, M. van Oosterhout, Philips Research Reports 5 (1950) 173
18. S. van Houten, J. Phys. Chem. Solids 17 (1960) 7
19. N.F. Mott, M.J. Littleton, Trans Farad, Soc. 34 (1938) 485
20. F.J. Morin, Phys. Rev. 93,(1954) 1199 und Bell System Techn. J. 37 (1958) 1047
21. E.G. Schlosser, Z.f.Elektrochem. 65 (1961) 453
22. H. Gossel, Z.f. Elektrochem. 65 (1961) 98
23. G.M. Schwab,Z. anorg. Chem. 67 (1955) 433
24. E. Mollwo, Forsch. u. Fortschritte 26 Suppl. 3 (1950) 13
25. L.E. Roberts und J. S. Anderson, Rev. Pure App. Chem. (Australia) 2 (1952) 1

26. H. Leidheiser, A.T. Gwathmey, J. Am. chem. Soc. 70 (1948) 1200
A.T. Gwathmey und R.E. Cunningham, Advanc. Catalys. 10 (1958) 57
27. W. Hirschwald, O. Knacke und J.N. Stranski, Z.f. Elektroch. 66 (1962) 29
28. T.S. Gray und P.W. Darby J. Chem. Phys. 60, (1956) 201,209
29. S.Elovich und S. Roginsky, Acta Physicochim. URSS 7 (1937) 295
30. D.J. Bevan, J.P. Shelton und J.S.Anderson, J. chem. Soc. (London) 1949 1729
31. H.A. Müser, Einführung in die Halbleiterphysik, Darmstadt 1960
32. D.J. Bevan und J.S. Anderson, Disc. Farad. Soc. 8 (1950)238
33. E.E. Hahn, J. appl. Phys. 22 (1951) 855
34. C.G.B. Garrett, J. chem.Phys. 33, (1960) 966
35. C.G. Koops, Phys. Rev. 83 (1951) 121
36. K.W. Wagner, Arch. Elektrotech. 2 (1914) 371
37. J.H. Apfel und A.M. Portis, Phys. Chem. Solids 15 (1960) 33
38. T.Stubb, The State Institute for Technical Research, Finland 47. Publikat. Helsinki 1959
39. V. Cagan, Bul. du Groupem. Ampère, 9e Cooloque (1960) 127
40. J. Pappis und A. Kingery, J. am. Ceram. Soc. 44 (1961) 459
41. K. Diels, R. Jaeckel, Seybold-Vakuum-Taschenbuch Berlin 1958
43. O. Glemser, Angew. Chem. 73 (1961) 785
44. J. Foitzick, Dipl. Arbeit, Universität München 1961
45. J. Volger, Physica, 20 (1954) 49
46. R. Parker, M.S. Smith, J. of Electron. and Control 5 (1958) 354
47. M. und R. Freymann,Compt.Rend.236(1953)1256;237(1953)1684
48. C.P.Smyth, Dielectric behavior and structure, New York 1954
49. K.S. Cole und R.H. Cole, J.Chem. Physics, 9 (1941) 341
50. C.F.J. Böttcher, Rec. trav. chim. 64 (1945) 47;
Theory of Electric Polarisation, New York (Elsevier) 1952
51. A. Hêlaine, S. Le Montagne, J. Le Bot, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 232 (1951) 403
52. A. v. Hippel, Dielectrics and Waves, John Viley, New York 1954 S. 231
53. J.C. Maxwell, Electricity and Magnetism, London 1873

Lebenslauf

Am 1.11.1932 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Erich Zeeck und seiner Ehefrau Margarete Zeeck, geb. Keydel, in Rostock geboren. Nach kriegsbedingtem siebenmaligem Schulwechsel legte ich Ostern 1953 an dem Oberrealgymnasium in Plön/Holst. das Abitur ab. Bereits 1947 wurde mein Vater in Rostock im Zuge der dort beginnenden Verstaatlichung größerer Privatunternehmungen enteignet. Die Finanzierung meines im Sommersemester 1953 in Tübingen beginnenden Studiums übernahm die Studienstiftung des deutschen Volkes. Im Wintersemester 1956/57 legte ich in Tübingen mein Diplomvorexamen (Chemie) ab. Zum Wintersemester 1957/58 erfolgte ein Wechsel an die Universität in München, wo ich im Wintersemester 1958/59 das Diplomexamen ablegte.